



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Kolloidkémia Csoport



Tudományos diákköri dolgozat

Anionos tenziddel társított kitozánbevonatok felületi és tömbi tulajdonságainak vizsgálata

Áder Liza Lília

MSc vegyésszmérnök hallgató

Témavezető: Dr. Hórvölgyi Zoltán
Konzulens: Márton Péter

Budapest, 2023

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	1
2.	Irodalmi összefoglalás	3
2.1.	A kitozán	3
2.2.	Anionos felületaktív anyagok.....	4
2.3.	Tenzidek és polielektrolitok kölcsönhatása.....	5
2.4.	Kitozán-anionos tenzid rendszerek alkalmazása.....	9
3.	Részletes célkitűzés	11
4.	Kísérleti rész	13
4.1.	Felhasznált anyagok és eszközök	13
4.1.1.	Felhasznált anyagok	13
4.1.2.	Felhasznált eszközök	13
4.1.3.	Alkalmazott mérőműszerek	13
4.2.	Hordozók előkészítése.....	14
4.3.	Oldatkészítések.....	15
4.4.	Felületi feszültség meghatározás.....	16
4.5.	Reológiai vizsgálatok	16
4.6.	Bevonatképzés.....	16
4.7.	Bevonatok optikai jellemzése.....	18
4.8.	Nedvesedési vizsgálatok	19
4.9.	Elektrokémiai vizsgálatok	20
4.10.	Röntgen-fotoelektron-spektroszkópiás mérések	21
4.11.	Ellipszoporozimetriás mérések.....	22
5.	Eredmények és értékelésük.....	23
5.1.	Prekurzor oldatok jellemzése	23
5.2.	UV-látható spektroszkópiai vizsgálatok.....	25
5.3.	Reológiai vizsgálatok	27

5.4.	Felületi tulajdonságok jellemzése	29
5.4.1.	Nedvesíthetőségi vizsgálatok eredménye	29
5.4.2.	XPS-mérés eredményei	35
5.5.	Elektrokémiai vizsgálatok eredményei	37
5.6.	Ellipszoporozimetria mérés eredménye	40
6.	Összefoglalás	42
7.	Köszönetnyilvánítás.....	45
8.	Irodalomjegyzék	46

1. Bevezetés

Mindennapi életünk során számtalan helyen találkozunk bevonatokkal: előfordulnak például csomagolóanyagokban, bútoroknál, és a konyhai edényeken. A specifikus feladatot ellátó (azaz funkcionális) bevonatok felhasználásának két további klasszikus példája a felhőkarcolók üveglakainak bevonása vízlepergető réteggel, hogy az eső ne hagyjon rajtuk szennyeződést, valamint fémszerkezeteken kialakított korrózióvédő bevonatok, hogy azok élettartama és stabilitása növekedjen. A bevonatok úgy adnak előnyös felületi tulajdonságokat egy anyagnak, hogy közben annak tömbi jellemzői nem változnak, azonban a megfelelő tulajdonságok elérése gyakran csak bonyolult, sok lépéses folyamat során lehetséges, és a kopásuk esetén felszabaduló anyagok gyakran ártalmasak a környezetre.

Az utóbbi években elvárassá vált, hogy minden termék, így a bevonatok is környezetbarát és energiahatékony módon előállíthatóak legyenek és ne legyenek toxikusak. Ezeket a szempontokat figyelembe véve a munkám során igyekeztem vizes közegből, önszerveződési folyamatokon alapuló, hidrofób, vízgőznek, vagy tartósan vizes környezetnek is ellenálló, így távlatilag korrózióellenes polimer nanobevonatot készíteni. Gyakran ideiglenes (azaz egy rövidebb idő után eltávolítható) korrózióvédő hatású bevonatokra van szükség [1,2], és ezt szem előtt tartva kutatásaim a kitozánra fókuszáltak. Ez a biopolimer számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik: környezetkímélő, biokompatibilis, antibakteriális hatású és biológiailag lebomló [3]. Erős keresztkapcsoló ágens nélkül a felületről pedig nem túl savas pH-jú vizes közegekben leoldható. A kitozánt két elterjedt, kereskedelmi forgalomban kapható anionos tenziddel (nátrium-dodecilsulfát és nátrium-dodecylbenzolszulfonát) társítottam, melyeknek felületaktivitásából következő önszerveződő hatását terveztem kihasználni a bevonatok kialakításakor. Az elképzelés alapja az, hogy a tenzid – a kitozánnál nagyobb felületaktivitása miatt – a rétegeképzés során a vizes oldat, majd a kialakított, száradó bevonat felszínén dúsul fel. Az apoláris levegőfázis felé elhelyezkedő, és a száradás után ilyen helyzetben rögzített, apoláris láncai pedig hidrofobizálják a kitozánbevonat felületét. Ez akár „one pot” szintézisre (azaz egylépéses bevonatképzésre) is lehetőséget adna. Kérdés az, hogy amennyiben ez be is következik, akkor az így előállított felület vízzel való nedvesíthetősége időben hogyan változik, mert ez befolyásolja a kialakított nanobevonatok felhasználás lehetőségeit.

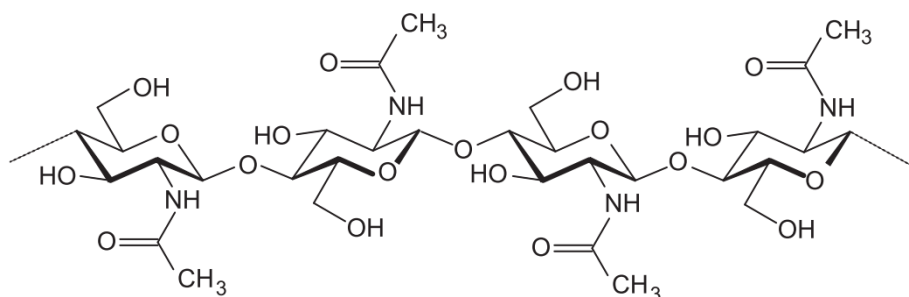
Ezért, a vizes oldatokban, valamint a réteghúzás során lejátszódó molekuláris folyamatok megértése végett különböző mennyiségű tenzidet tartalmazó kitozánoldatok felületi feszültségét és viszkozitását tanulmányoztam. A mártásos technikával történő vékonyréteg-

képzés után vizsgáltam továbbá a bevonatok vastagságát és törésmutatóját UV-látható spektrofotometriával. A bevonatok felületi tulajdonságait, és a tenzidek felhalmozódásának mértékét vízperemszögek mérésével, illetve röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával jellemeztem. Elektrokémiai vizsgálatokat is (polarizációs tesztek és elektrokémiai impedancia-spektroszkópiát) végzek, melyekkel a bevonatok viselkedését és védőhatását tanulmányozom tartósan vizes közegben, a vékonyrétegek vízgőz-felvételét párás körülmények között pedig ellipszometriával vizsgálom. Habár az ilyen típusú tenzideket és kitozánt tartalmazó rendszerek felületi és tömbfázisbeli tulajdonságainak tanulmányozása nem előzmények nélküli, az olyan sokrétű vizsgálat, amely az oldatok és a belőlük képzett bevonatok jellemzőit komplex módon feltárja, ismeretlen az irodalomban.

2. Irodalmi összefoglalás

2.1. A kitozán

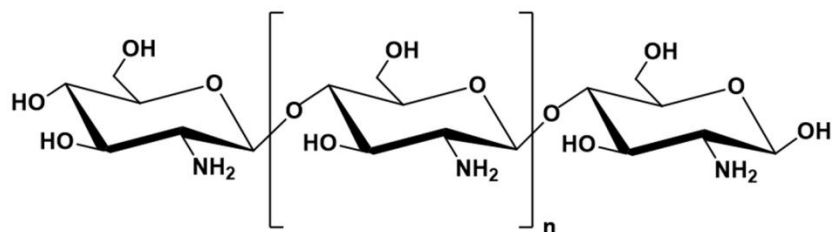
A kitin – mely egy természetes kationos polimer – az egyik legnagyobb mennyiségben előforduló poliszacharid a Földön [4]. Ez egy szerkezeti anyag, amely főként a rákfélék és rovarok páncéljában található meg, és becslések szerint évi 10^{10} - 10^{12} tonna kitin nyerhető ki ezekből a forrásokból [5,6]. A kitin β -1,4 kapcsolódású glükózamin és *N*-acetyl-glükózamin monomer egységekből áll (szerkezeti képlete az 1. ábrán látható), melyek közül az utóbbi van túlsúlyban [4]. A polimer alkalmazása korlátozott, ugyanis nem oldódik kereskedelmi oldószerekben [5].



1. ábra: A kitin szerkezete [7]

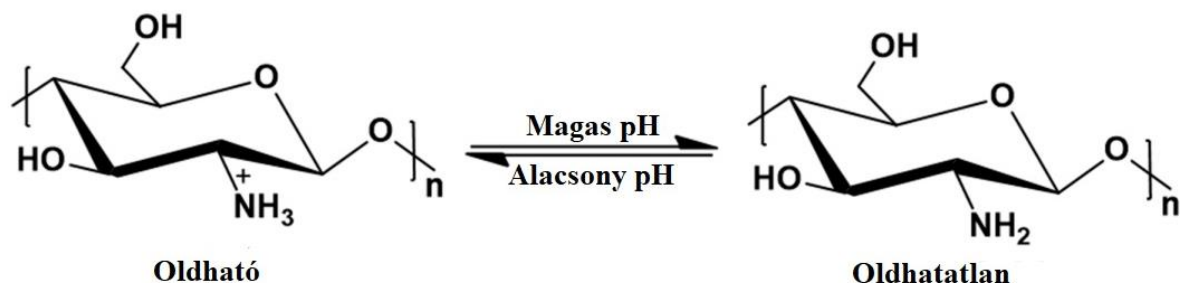
Gyakrabban alkalmazott bioanyag a kitozán, melyet a kitin dezacetilezésével nyernek. A kitozánt először Charles Rouget állította elő: a kitint lúgos oldatban forralta és a kapott vegyületről azt tapasztalta, hogy oldódik szerves savakban [8]. A polimer előállítása azóta is így történik: a kitint tömény alkáli-hidroxidokkal, általában 1 M-os nátrium-hidroxid oldattal kezelik, 65-100°C-on 1-72 órán át [6]. A kitozán környezetkímélőbb módon, biológiai extrakcióval is kinyerhető a kitinből, ám ez kevésbé hatékony módszer, mint a lúgos kezelés [8].

A kitin-kitozán átalakulás során az *N*-acetyl-glükózamin egységek egy része glükózamin egységgé alakul, így a két monomer aránya, azaz a dezacetilezettségi fok (degree of deacylation, DD) megváltozik [4,9]. Megegyezés szerint a 60%-os dezacetilezettséggű (azaz már 60%-ban glükózamin egységeket tartalmazó) polimert nevezzük kitozánnak [9]. A kitozán kémiai és biokémiai reaktivitása nagyobb, mint a kitiné, mivel a glükózamin egységek nagy aránya miatt a polimer szabad primer aminocsoportokat tartalmaz (2. ábra) [5].



2. ábra: A kitozán biopolimer szerkezete [4]

A kitozán egy gyenge polibázis, pKa értéke 6,5 körül van, ami arra utal, hogy töltéssűrűsége a 6-6,5 pH-tartományban jelentősen változik [10]. Jól oldódik vízbázisú szerves savakban, és korlátozottan oldódik szervesetlen savakban (pH ~ 6,5), de nem oldódik semleges és lúgos oldatokban (3. ábra). Az oldhatóság a szabad aminos csoportok mennyiségétől, így közvetetten a kétféle monomer arányától függ [10].



3. ábra: A kitozán szerkezetének formái a pH-tól függően [4]

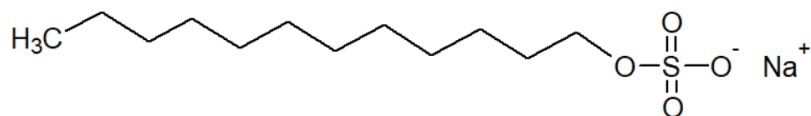
A kitozán az utóbbi időben nagy figyelmet kap természetes eredete, biokompatibilitása, és biológiai lebonthatósága miatt, mindemellett antibakteriális és gyulladáscsökkentő hatással is rendelkezik. Ezenkívül elektrosztatikus kölcsönhatás révén kötődik a bőrhez és a hajhoz, ezért különböző kozmetikai készítményekben is alkalmazzák [11]. Felhasználható az élelmiszeriparban csomagolóanyagként, illetve akár élelmiszer tartósítóként is [12]. A kitozán számos felhasználása a polielektrolit (disszociálható csoportokat tartalmazó elektrolit) és ellentétes töltésű felületaktív anyag (tenzid) közötti kölcsönhatáson alapul [13,14].

2.2. Anionos felületaktív anyagok

A felületaktív anyagok, vagy – amennyiben szintetikusak - tenzidek amfipatikus molekulájú anyagok. Az ionos tenzidek jellemzője, hogy elektrolitosan disszociálnak: a pozitív amfipatikus ionokra disszociáló vegyületeket kationos tenzideknek, míg az amfipatikus negatív töltésű ionokra disszociálókat anionos tenzideknek nevezzük [14]. Kutatómunkám során két anionos tenzidet használtam fel, ezért a továbbiakban ezeket mutatom be röviden.

A nátrium-dodecilszulfát (NaDS) az egyik legelterjedtebben alkalmazott anionos tenzid [15], melynek szerkezeti képlete a 4. ábrán látható. A molekula hidrofób részét egy 12

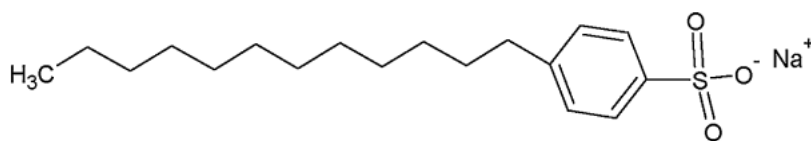
szénatomból álló apoláris lánc alkotja, melynek végén egy negatív töltésű (hidrofil) szulfátcsoport található.



4. ábra: A nátrium-dodecilszulfát szerkezeti képlete

Amfipatikus tulajdonságából fakadóan rendkívül hatékony felületaktív anyag, olajos szennyezők eltávolítására, háztartási, illetve autós tisztítószerekben széles körben alkalmazzák jó habzóképesége miatt [16]. Felhasználása nagy körültekintést igényel, mert lauril-alkohol szennyeződése (állás közben vizes oldataiban is keletkezhet) befolyásolhatja a tömbi és határfelületi viselkedését.

A nátrium-dodecilbenzolszulfonát (NaDBS) szénláncában egy benzolgyűrűt is tartalmaz, ezáltal az apoláris molekularész nagyobb a NaDS molekulájában levőnél. Az anyag szerkezeti képlete az 5. ábrán látható.



5. ábra: A nátrium-dodecilbenzolszulfonát szerkezeti képlete [17]

Leggyakrabban mosószerként, de élelmiszerfeldolgozásban és kozmetikumokban is használják. A NaDBS alkalmazásának hátránya azonban, hogy hosszú ideig nem bomlik le és a felszíni vizekben habot képez. Eltávolítására például amino-csoportokkal módosított mezopórusos szilika nanorészecskéket használnak, kihasználva az amino-csoport és a szulfát-csoport elektrosztatikus kölcsönhatását [18].

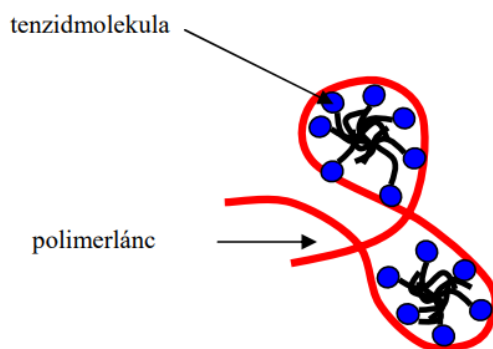
2.3. Tenzidek és polielektrolitok kölcsönhatása

A tenzidoldatok fizikai kémiai sajátosságait a tenzidmolekulák szerkezete határozza meg. A tenzidek jellemzője, hogy az amfipatikus tulajdonságuk miatt képesek különböző határfelületeken orientáltan adszorbeálódni, valamint a kritikus micellaképződési koncentráció (*cmc*) felett micellákat képezni [19]. A *cmc* alatt a micellaképződés termodinamikai feltételei nem adóttak [14].

A polimer-tenzid kölcsönhatáson alapuló rendszereket széleskörűen tanulmányozták. A tenzid és a polielektrolit közötti kölcsönhatás erősségét a tenzid és a makromolekula mérete,

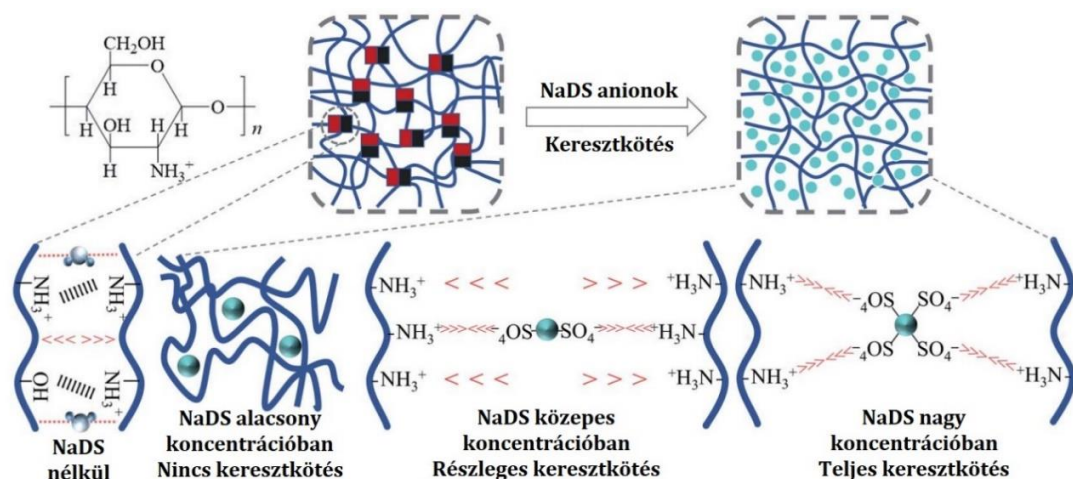
illetve azok anyagi minősége határozza meg: a polimer molekulák méretének csökkenése a kölcsönhatás erősségének csökkenését okozza, mivel a makromolekula-tenzid asszociátumok képződése a polimerlánc konformációinak számát lecsökkenti [20].

Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek kölcsönhatása során az ionos molekulák már nagyon kis tenzidkoncentrációnál is tudnak kötődni a polielektrolit ellentétes töltéselőjelű csoportjaihoz az elektrosztatikus kölcsönhatás hozzájárulása miatt. Az irodalomban az vált elfogadottá, hogy az amfipatikus molekulák micella jellegű aggregátumokként kötődnek az ellentétes töltéselőjelű polielektrolithoz. A micellák rögzített méretű, elektrosztatikusan töltött gömbnek tekinthetők, melyek felületén történik meg a polielektrolit szorpciója (6. ábra) [19,21,22]. Ezt a komplexképződést az ellentétes töltésű micella és a makromolekula közvetlen kölcsönhatásának tekintik.



6. ábra: Amfipatikus molekulák (tenzidek) kötődése a polimerláncához [19]

A fentebb említett kötődésre példa lehet a kitozán és a NaDS kölcsönhatása: A kationos polielektrolit és a NaDS anionos tenzid kölcsönhatása megvalósulhat elektrosztatikus kölcsönhatás kialakításával, mégpedig úgy, hogy a NaDS-micellák kvázi fizikai térhálópontokként funkcionálnak a szerkezetben, keresztkapcsolva ezzel a kitozán molekulákat, ahogy az a 7. ábrán látható. Ezt nevezik az irodalomban micellás keresztkapcsolásnak [13]. Mivel a keresztkapcsolás részben elektrosztatikus kölcsönhatáson alapul, érzékeny a pH-ra vagy ionerősségre, ezért megfelelő körülmények között megszüntethető, megkönnyítve ezáltal a bevonat eltávolíthatóságát ideiglenes védelem esetén.



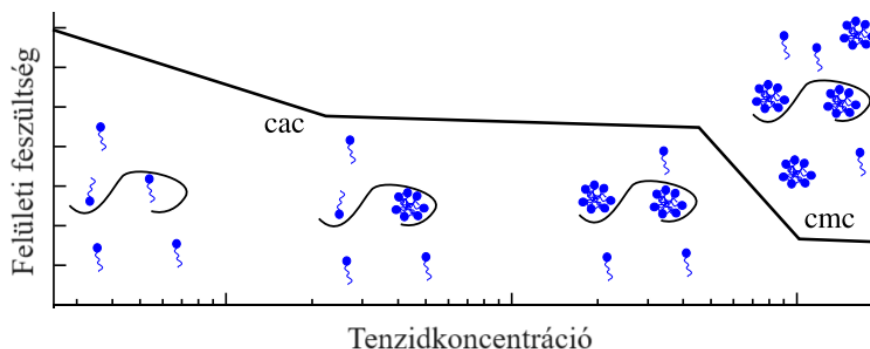
7. ábra: Micellás keresztkapcsolás létrejötte a kitozán és a NaDS között [13]

Jiang és munkatársai a keresztkapcsolás jelenlétét FTIR-vizsgálatokkal bizonyították be: az abszorpciós csúcsok alapján elmondható, hogy a NaDS hatására a kitozánmolekulák közötti hidrogénkötések felszakadnak, valamint a közöttük lévő taszító elektrosztatikus kölcsönhatások is gyengülnek. Az infravörös spektrum elemzése alapján az a következtetés vonható le, hogy a kitozán ionos térhálót képez a NaDS-al [13]. E kölcsönhatás létrejöttével a polimerlánc szabad hidrofílcsoportjainak száma csökken, amely vizes közegben kompaktabbá teszi a kialakított bevonatokat, a kompaktabb szerkezet pedig lecsökkent átjárhatóságot eredményez. Ezenkívül az ionos keresztkötés semlegesíti a kitozán láncok pozitív töltéseit, ami a rendszer hidrofílkarakterének csökkenéséhez vezet [13]. Fontos azonban megemlíteni, hogy mindez kisebb pH-n igaz, ahol a kitozán molekulák töltéssűrűsége nagy. Nagy pH-n a semleges kitozánláncok kristályos doméneket alkotnak, így nem alakítanak ki fizikai térhálót a NaDS-molekulákkal [23].

A polielektrolitokat és a tenzideket tartalmazó vizes oldatok kis tenzidkoncentráció esetén egyfázisú, átlátszó rendszert képeznek. A tenzidkoncentráció növelésével egy meghatározott összetétel tartományban kétfázisúrendszer (csapadék) képződik: az egyik fázis híg vizes oldatnak tekinthető, a másik fázis pedig polielektrolitban és tenzidben gazdag [24]. A kétfázisú rendszer összetételét befolyásolja a polielektrolitok töltéssűrűsége, a mérete, valamint a tenzidmolekulák alkilcsoportjának hossza és szerkezete. Megfigyelték, hogy a kétfázisú összetétel tartománya kationos polielektrolit és anionos tenzid esetében jóval nagyobb, mint fordított esetben. Továbbá elmondható, hogy a nátrium-dodecilszulfát és kationos polielektrolit esetében a kétfázisú koncentrációtartomány nőtt a polielektrolit koncentrációjának növelésével. Tovább növelve a tenzidkoncentrációt, a képződött csapadék bizonyos esetekben feloldódik a tenzidfeleslegben, melyet rezolubilizációnak hívunk [25]. Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek felületi tulajdonságait a komponensek közti kölcsönhatások,

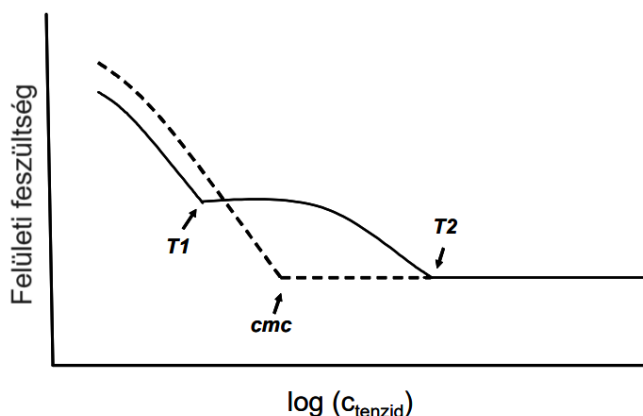
valamint a komponensek egyedi adszorpciós tulajdonságai is befolyásolják. A polielektrolitok felszíni adszorpciójának a hajtóereje kicsi, a tenzidek viszont jelentős felületaktivitással rendelkeznek [19]. A tenzidadszorpció kísérletileg a tiszta tenzidoldatok felületi feszültség görbéivel tanulmányozható [26].

Konstans polimerkoncentráció mellett a polimer/tenzid elegy felületi feszültség-tenzidkoncentráció görbéje változatos lehet. Egyes elegyeknél a görbe lépcsőzetes, rajta két töréspont is található, ahogy a 8. ábra mutatja [19].



8. ábra: Polimer/tenzid elegyek felületi feszültség-tenzidkoncentráció görbéje. Fontos kiemelni, hogy a vízszintes tengely logaritmikus skálázású (*cac*: kritikus aggregációs koncentráció, *cmc*: kritikus micellaképződési koncentráció). [7]

Az első töréspont a kritikus aggregációs koncentrációhoz köthető (mely az a koncentráció, ahol a polimer/felületaktív anyag komplexek képződése megkezdődik, jelölése: *cac*). Ellentétes töltésű polielektrolit/felületaktív anyag rendszerben a *cac* általában a felületi feszültség izotermájában a plató kezdeteként azonosítható. A második töréspont a szabad, polimer nélküli tenzidmicellák megjelenésével (*cmc*) kapcsolatos [21]. Az első töréspont helye nem függ a polimer mennyiségétől, míg a második töréspont a polimerkoncentráció növelésével a nagyobb tenzidkoncentrációk felé tolódik [19]. A polimert tartalmazó és a polimert nem tartalmazó rendszerek felületi feszültség-tenzidkoncentráció görbéjét a 9. ábrán tüntettem fel.



9. ábra: Folytonos vonallal a polimer-tenzid elegy felületi feszültség görbéje, szaggatott vonallal a polimer nélküli oldat felületi feszültség görbéje látható a tenzidkoncentráció függvényében (*T1*: az első töréspont, mely a kritikus aggregációs koncentrációhoz köthető, *T2*: a második töréspont, mely a polimer-tenzid elegyekben a tenzid kritikus micellaképződési koncentrációjához köthető, *cmc*: a tenzid kritikus micellaképződési koncentrációja) [19]

Más elegyeknél, pl.: kitozán és NaDS, valamint kitozán és NaDBS esetében éles extrémum (minimum) található a felületi feszültség-tenzidkoncentráció görbén. Ekkor a felületi feszültség hirtelen növekedése annál a tenzidkoncentrációnál következik be, ahol a csapadékképződés is történt. Az ilyen típusú felületi feszültség-tenzidkoncentráció görbék nehezen reprodukálhatóak, függenek a mérési módszertől, valamint a mérések időtartamától [19].

2.4. Kitozán-anionos tenzid rendszerek alkalmazása

Ahogy már fentebb említésre került, a kitozán számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik, ezért széles körben alkalmazzák. A polimer-felületaktív anyag komplexek képződése jelentősen megváltoztatja a belőlük létrehozott oldatok és gélek tulajdonságait, ami számos lehetőséget nyit meg az alkalmazásukra [27].

A kitozánt fóliák kialakítására is alkalmazzák, azonban ezek általában ridegek és törékenyek. Ennek kiküszöbölésére Jiang és munkatársai [13] kitozánbevonatokat impregnáltak különböző koncentrációjú NaDS-oldatokban és azt tapasztálták, hogy az így módon kialakított kompozit fóliák jobb hőstabilitással és nedvességállósággal rendelkeztek. He és munkatársai [23] két külön előkészített kitozán hidrogél filmet kapcsoltak össze sav és NaDS jelenlétében. A filmeket a kialakuló micellák keresztkapcsolása (savas pH) tartotta össze, amíg a láncok összekristályosodása (a pH növelése közben) megvalósult. A többféle térhálósítási mechanizmus együttes kihasználása kiterjesztheti a biopolimerek felhasználását pl.: mesterséges szövetként.

Kitozán hidrogél gyöngyöket gyógyszerhordozóként is használnak. Ezek víztartalma és térfogata jelentősen változik felületaktív anyag jelenlétében, ugyanis a polimer-tenzid komplexek képződése következtében a polielektrolitok oldhatósága lecsökken, ez pedig befolyásolja az így módon kialakított gyógyszerhordozók gyógyszerleadási teljesítményét [7,27].

Wang és munkatársai [28] olyan üreges, kalciummal módosított kitozán gömböket állított elő térhálósítással, melyek nagy hatékonysággal voltak képesek szorbeálni a NaDBS-t. A szorbens előnye, hogy újrahasznosítható, szorpciós kapacitása 6 ciklus után is több, mint 80% volt. Mások azt találták, hogy a kitozán az amin funkciós csoportjai miatt por alakban is hatékonyan meg tudja kötni a NaDBS-t vizes oldatokból [29].

Vijayalekshmi és társai [30] NaDBS-el adalékolt kitozán membránt állított elő, és azt tapasztalta, hogy ezek a membránok a hagyományosnál (pl.: Nafion membrán) jobb termikus és hidrolitikus stabilitást mutattak.

Fontos még megemlíteni, hogy a kitozán-anionos tenzid rendszerek a korrózióvédelemben is alkalmazhatók. A korrózió egy olyan nemkívánatos elektrokémiai változás, melynek során a fémek felülete roncsolódik, így szükségszerű ellene védekezni. A korrózióvédelem célja, hogy a felületet bevonjuk egy áthatolhatatlan réteggel, amely megakadályozza, hogy a fémfelület érintkezzen a korrozív közeggel [31]. Egyes korróziógátlók úgy fejtik ki védőhatásukat, hogy adszorbeálódnak a fém felületén, kialakítva ezzel egy passzív filmréteget, melyet „barrier” típusú védelemnek neveznek. A kitozán-anionos tenzid kölcsönhatáson alapuló rendszerben a tenzid hosszú alkilláncai orientálódnak a korrozív közeg felé, ezáltal diffúziós gátként szolgálnak a fém-oldat határfelületen és csökkentik a fém feloldódását [32]. Jessima és munkatársai [32] azt találták, hogy egy kitozán-NaDS-(1-etil-3(3-dimetilaminopropil)-karbodiimid) rendszer inhibíciós effektusa (inhibition efficiency, IE) 94,7%-nak adódott 1 M-os sósavoldatban vizsgálva. Az inhibíciós effektus az alábbi képlettel (1) számítható [33]:

$$IE = \frac{i_{corr}^s - i_{corr}}{i_{corr}^s} * 100 [\%] \quad (1)$$

ahol i_{corr}^s a bevonat nélküli esetben mért korróziós áramsűrűség, i_{corr} pedig a megfelelő minta esetében mért korróziós áramsűrűség (tehát az IE a korróziós áramsűrűség százalékos csökkenését mutatja a bevonat nélküli fémfelületen mérthez viszonyítva).

3. Részletes célkitűzés

A bevezetésben már említett célkitűzések eléréséhez (hidrofób kitozán nanobevonatok vizes közegű előállítása) számos kísérleti eljárást és vizsgálati módszert tervezek megvalósítani, melyeket az alábbiakban foglalom össze.

1. Tanulmányozni kívánom az alkalmazott, kereskedelmi kitozán és az alkalmazott „hidrofobizáló ágensek” (NaDS és NaDBS) vízben való oldhatóságát közös oldataikban.

2. Tanulmányozni fogom egyfázisú oldataik (melyekben nem történik kicsapódás) felületi feszültségét és viszkozitását függő csepp módszerrel és kapilláris viszkozimetriával. A polimer-tenzid kölcsönhatásokat oldatfázisban, különböző tenzidkoncentrációk mellett tanulmányozom, mérve az oldatok felületi feszültségét, hogy információt nyerjek arról, hogy a polimer jelenléte hogyan befolyásolja a tenzid határfelületen történő adszorpcióját. Vizsgálom továbbá az oldatok viszkozitását, hogy ezzel információt nyerjek a polimer-tenzid komplexek kialakulásáról, amiből az előállított bevonatok szerkezetére és vastagságára vonatkozó ismereteket szerezhetek.

3. A megfelelő töménységű és összetételű vizes polimer-tenzid-oldatokból mártásos technikával bevonatot alakítok ki üveg és cinkhordozókon, forgótárcsás eljárással pedig szilícium hordozón.

4. Tanulmányozni fogom a bevonatok vastagságát és törésmutatóját optikai spektrometriával. A látható tartományban meghatározott transzmittancia-függvények vékonyréteg optikai analízisével határozom meg a fenti rétegparamétereket. Összefüggéseket keresek a kapott optikai vizsgálati eredmények és a prekursor oldatok viszkozitása között.

5. A bevonatok nedvesedési tulajdonságait vízperemszögek időbeli mérésével jellemzem. Ebből nyerhetek majd információt a bevonatok (időbeli) hidrofobitásáról.

6. A bevonatok határrétegbeli és tömbi összetételét röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával kívánom tanulmányozni, hogy információt nyerjek a tenzidmolekulák határrétegbeli felhalmozódásáról.

7. Polarizációs tesztekkel és elektrokémiai impedancia-spektroszkópiával meghatározom a vékonyrétegekkel bevont cinkhordozók polarizációval szembeni ellenállását és a korróziós áramsűrűséget, melyből a bevonatok pszeudo-porozítására és korróziós védőhatására következtetek.

8. A szilíciumlemezre kialakított vékonyrétegeket vízgőz atmoszférában ellipszometriával vizsgálom, melyek segítségével becsülhető a bevonatok vízgőzfelvétele, így duzzadási sajátosságai párás környezetben.

9. A fenti vizsgálatokat olyan minták esetében is végrehajtom, amelyeknél tiszta kitozánoldatból képzett bevonatokat utólag impregnálok a tenzidoldatokban, és vizsgálom a társított (azaz keverék oldatból képzett) és az utólag impregnált rendszerek közötti eltéréseket.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok és eszközök

4.1.1. Felhasznált anyagok

- Ultratiszta víz (Adrona Integrity+, fajlagos ellenállás: 18,2 MΩcm)
- Izopropanol (Reanal Labor, 99,7%, for analysis)
- Kénsav (Carlo Erba, 96%, for analysis)
- Sósav (Carlo Erba, 37%, for analysis)
- Kitozán (Sigma Aldrich, Közepes móltömegű, Viskozitás: 598 cps 1%-os oldatban)
- Ecetsav (Lachner, 99,8%, for analysis)
- Nátrium-dodecilszulfát (Merck, >99%, for analysis)
- Nátrium-dodecilbenzolszulfonát (Sigma-Aldrich, technical grade)
- Nátrium-szulfát (Lachner, vízmentes g.r.)
- Hidrogén-peroxid (Lachner, 30%, for analysis)

4.1.2. Felhasznált eszközök

- Üveghordozó (Epredia mikroszkóp tárgylemez, 76x26 mm)
- Cinkhordozó (Bronzker Bt.)
- Szilíciumhordozó (Siegert Wafer GmbH)
- Üvegeszközök, spatula, csipesz, állvány, centrifugacsövek
- Inkubátor (Memmert Basic)
- Mágneses keverő (IKA Color Squid)
- Réteghúzó berendezés (Plósz Mérnöki Iroda Kft.)
- Spin-coater (SCS 6800 Spin Coater Series)
- Termosztát (Huber, Microprocessor control MPC)
- Automata pipetták

4.1.3. Alkalmazott mérőműszerek

- Centrifuga (Hermle Z 36 HK)
- Analitikai mérleg (Kern ABJ 120-4NM)
- Táramérleg (Sartorius laboratory)
- UV-látható spektrofotométer (Analytik Jena Specord 200)

- Felületi feszültség és peremszögmérő (Krüss DSA30)
- Viszkóziméter (Anton Paar Physica MCR301)
- Potenciosztát (BioLogic SP-150)
- Röntgen-fotoelektron spektrométer (Thermo Fisher QXi Escalab)
- Ellipszometriai poroziméter (Semilab EP-12)

4.2. Hordozók előkészítése

A mérések során mikroszkóp tárgylemezeket használtam üveghordozóként. Hogy kezelhetőbb méretű hordozókat kapjak, a tárgylemezeket középen, egy vonalzó mentén gyémánthegyű vágóeszközzel bekarcoltam, majd félbetörtem. Ezt követően a hordozókat többlépéses folyamatban tisztítottam. Az üveglapokat először mosószeres vízzel öblítettem le, hogy az olajos szennyezőket eltávolítsam, majd ultratiszta vizes öblítést alkalmaztam. Ezután a hordozókat 15-20 másodpercre 10%-os kénsav oldatba áztattam a szappan, valamint a lúgos szennyezők eltávolítása végett. Ezt a lépést ismét ultratiszta vizes öblítés követte. Az üveglapokat ezt követően izopropanolos vattával óvatosan áttöröltem, majd izopropanollal, ezután pedig ultratiszta vízzel öblítettem. Mosás után az üveghordozókat pár percre kb. 70°C-os szárítószekrénybe helyeztem, majd pormentes mintatartóban tároltam. A szárítás után felvettem az üveglapok transzmittancia-spektrumát UV-látható spektrofotométerrel.

Az elektrokémiai vizsgálatokat cinkhordozón végeztem el. A csiszolt cinklemezeket először izopropanolos vattával áttöröltem, hogy az esetleges porszemcséket eltávolítsam, majd először izopropanollal, aztán ultratiszta vízzel öblítettem őket. Ezt követően a hordozókat kb. 20 másodpercre 0,1 M-os HCl oldatba merítettem az oxidréteg eltávolítása végett. E lépés után is ultratisztavizes öblítést alkalmaztam, majd a cinklemezeket pár percre 70°C-os szárítószekrénybe helyeztem. Ezeket a hordozókat mindig közvetlenül a bevonatképzés előtt tisztítottam meg, hogy elkerüljem a lemez felületének oxidálódását.

A szilíciumhordozókhoz előállításához egy nagyobb méretű Si-lemezt daraboltam fel. A vágóeszközzel megkarcoltam a lemezt a kristálýsíkok mentén, majd a karcolás mentén egy vastag üveglap peremére helyezve eltörtem azt. A tördelést addig végeztem, míg 2x2 cm-es négyzeteket kaptam. A hordozókat ezután úgy tisztítottam, hogy áttöröltem azokat izopropanolos vattával, majd izopropanollal, aztán ultratiszta vízzel öblítettem. A hordozókat ezután szobahőmérsékleten szárítottam. A tiszta Si-lemezeket perkénsav oldatba áztattam 60 percre, hogy polárisabbá tegyem a felületüket. A perkénsavat úgy készítettem, hogy 10 cm³ hidrogénperoxidhoz 20 cm³ tömény kénsavat öntöttem óvatos kevergetés közben.

4.3. Oldatkészítések

A méréseim során 1 és 1,5%-os kitozán oldatokkal dolgoztam.

A megfelelő töménységű kitozán oldat elkészítéséhez első lépésként egy főzőpohárba táramérlegben bemértem az ultratiszta víz megfelelő mennyiségét. Ezt követően elszívófülke alatt adott mennyiségű ecetsavoldatot pipettáztam a mágneses keverőre helyezett főzőpohárba automata pipettával. Egy papírlapra analitikai mérlegben bemértem a szükséges mennyiségű kitozánt, melyet óvatosan a főzőpohárban lévő oldat felületére adagoltam. A megfelelő töménységhez szükséges pontos mennyiségeket az alábbi, 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat: A különböző töménységű kitozánoldatok elkészítéséhez szükséges vegyszerek pontos mennyisége

Kitozánoldat töménysége	Ultratiszta víz mennyisége	Ecetsavoldat mennyisége	Kitozán mennyisége
1%	49,00 g	500 µl	0,500 g
1,5%	48,75 g	500 µl	0,750 g

Az oldatokat nagy viszkozitásuk és a kitozán lassú oldódása miatt két napig kevertettem, majd 4000 rpm-en, 25°C-on, 30 percig centrifugáltam, hogy a feloldatlan részecskéket és az esetlegesen jelenlévő szennyezőanyagokat eltávolítsam. A tiszta felülúszó oldatot dekantáltam egy főzőpohárba, majd lefedve tároltam a 25°C-os inkubátorban.

A mérésekhez felhasznált megfelelő töménységű tenzidoldatokat úgy készítettem el, hogy analitikai mérlegben egy bemérőcsónakba bemértem a tenzid megfelelő mennyiségét, majd a bemérőcsónak tartalmát egy 100 ml-s mérőlombikba mostam ultratiszta vízzel. A mérőlombikot ultratiszta vízzel félig feltöltöttem, homogenizáltam, majd miután a képződött hab mennyisége lecsökkent, jelre állítottam a lombikot. A pontos bemérési mennyiségeket az alábbi, 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat: A különböző töménységű tenzidoldatok elkészítéséhez szükséges vegyszerek mennyisége

Tenzidoldat töménysége	Bemérendő tenzid mennyisége	Ultratiszta víz mennyisége
30 mM NaDS	0,865 g	100 ml
3 mM NaDBS	0,104 g	100 ml

Az 1,5%-os kitozán oldatból és a 2. táblázatban feltüntetett törzsoldatokból megfelelő hígítással egy olyan oldatsorozatot készítettem, melyben a kitozán koncentrációja minden esetben 1% volt, a NaDS koncentrációja pedig 0 mM és 1,5 mM között, a NaDBS

koncentrációja pedig 0 mM és 0,75 mM között változott. Ezeket a prekursor oldatokat úgy készítettem el, hogy egy 30 ml-s főzőpohárba először belepipettáztam a 2. táblázatban feltüntetett töménységű tenzid megfelelő mennyiségét, majd ezt követően hozzápipettáztam a szükséges mennyiségű ultratiszta vizet, majd a főzőpoharat mágneses keverőre helyeztem. A kitozán megfelelő mennyiségét a kevertetés közben adtam hozzá az oldathoz. A mérés felső határa NaDS esetén 1,5 mM, NaDBS esetén 0,75 mM ugyanis ezekből az oldatokból már kicsapódást tapasztaltam, és az oldatok 30 perc kevertetés hatására sem tisztultak ki teljesen.

4.4. Felületi feszültség meghatározás

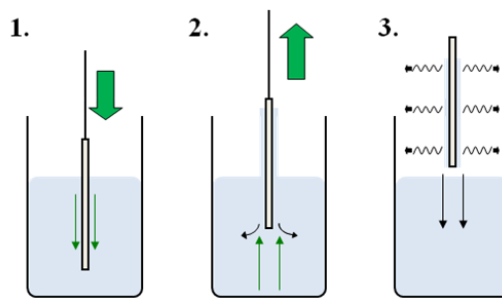
A polimer-tenzid oldatok felületi feszültségének mérését KRÜSS DSA30 nevű berendezésen végeztem el, függőcsepp módszert alkalmazva. A készülék ADVANCE nevű szoftvere a cseppalak analíziséből számította a folyadék felületi feszültségét. A méréséhez referenciaként tiszta vizet használtam és a mérés során korábbi vizsgálatok eredményi alapján feltételezhető, hogy a polimeroldat sűrűsége azonos a víz sűrűségével. A mérés során a hőmérséklet 25°C, a páratartalom legalább 80% volt.

4.5. Reológiai vizsgálatok

Az elkészített oldatsorozattal reológiai vizsgálatokat végeztem kúp-lap elrendezésben CP-25-1-SN54644 mérőfejjel, 25°C-on, hogy információt nyerjek arról, hogy hogyan változik a viszkozitás a tenzidkoncentráció függvényében. Ehhez az elkészített oldatból 130 µl-t pipettáztam a műszer előzetesen letisztított és szárazra törölt lapjára, ügyelve arra, hogy ne kerüljön buborék a mérendő folyadékcseppbe. Ezt követően a mérőfejet beleengedtem a cseppbe, a kifolyt folyadékot felitattam, majd pedig elindítottam a mérést. A műszer mérte a nyomatékot, azaz az elfordításhoz szükséges erőt, valamint a nyírási sebesség függvényében a viszkozitást és a nyírófeszültséget.

4.6. Bevonatképzés

Az 4.2. fejezetben leírt módon előkészített üveglapokra és cinklemezekre a prekursor oldatokból réteget alakítottam ki mártásos technikával (*dip-coating*). Ennek során a készülék a hordozót egyenletes sebességgel az oldatba engedte, majd egyenletes sebességgel kihúzta, így alakítva ki egy folyadékfilmet, amelyből száradás és gélesedés után a bevonat lett, ahogy az a 10. ábrán látható. A cinklemezek esetén a réteghúzást közvetlenül a tisztításuk után végeztem el, hogy elkerüljem esetleges oxidációjukat.



10. ábra: A mártásos rétegtképzés lépései (1. lépés: hordozó oldatba engedése, 2. lépés: hordozó kihúzása, 3. lépés: folyadékfilm száradása)

A rétegtképzéshez a hordozókat befogattam a berendezéshez tartozó csipeszbe, majd 5 cm/perc-es sebességgel beengedtem a hordozót a megfelelő oldatba, majd kihúztam onnan ugyanilyen sebességgel. A réteghúzást 25°C-on, termosztált körülmények között végeztem el, a termosztáló közeg víz volt, mely az egyenletes fűtést biztosította és hőközvetítőként funkcionált. A húzást követően a bevonatokat egy napig szárítottam szobahőmérsékleten.

A szilíciumhordozókra a bevonatokat forgótárcsás eljárással (*spin-coating*) alakítottam ki. Ennek során a hordozót egy forgó tárcsára rögzítettem, melynek felületén a felcseppentett folyadék (esetemben a 1,5%-os kitozán) a centrifugális erő hatására elterül. A bevonat tulajdonságai a felvitt folyadék mennyiségével a forgás sebességével befolyásolhatók [34]. A bevonat kialakítása során 50 μ l 1,5%-os kitozánt cseppentettem fel a hordozóra 5000 rpm fordulatszám mellett. A rétegtképzést követően a bevonatokat szobahőmérsékleten szárítottam.

Egyes esetekben a kitozán-tenzid kölcsönhatást két lépésben, impregnálással alakítottam ki. Ehhez tenzidet nem tartalmazó kitozánoldatból a fentebb leírt módon (*dip-coating* vagy *spin-coating*) réteget képeztem, majd egy napig szárítottam. Egy impregnáló kádba beleöntöttem az adott töménységű (NaDS esetén 30 mM, NaDBS esetén 1,5 mM) tenzidoldatot, melyben 30 percig impregnáltam az előzőleg kialakított bevonatot. Az idő eltelte után a mintákat kivettem, óvatosan leöblítettem desztillált vízzel, majd egy napig szárítottam szobahőmérsékleten.

A minták jelölésére a következő rendszert vezettem be:

- Amennyiben a mintákat keverék oldatokból alakítottam ki (ezeket nevezem társított rendszereknek), úgy a jelölés során a hordozó után perjellel elválasztva kerül a kitozán jelölése, majd utána zárójelben a prekursor oldat tenzidkoncentrációja, és a tenzid minősége, jelezve, hogy a tenzid a kitozánnal már a bevonatképzés előtt össze lett keverve. Például az „Üveg/Kitozán (0,5 mM NaDS)” jelölés olyan bevonatot takar, amelyet kitozánt 1%-ban, nátrium-dodecilszulfátot pedig 0,5 mM -os koncentrációban tartalmazó oldatból állítottam elő üveghordozóra.

- Amennyiben a mintákat utólag impregnáltam a tenzid oldatában, úgy hordozó neve és a kitozán után perjellel elválasztva következik a tenzid koncentrációja és minősége, jelezve, hogy az impregnálás egy külön lépés volt, melyet a már kész, megszáradt kitozánevonaton hajtottam végre. Például a „Zn/Kitozán/1,5 mM NaDBS” jelölés azt jelenti, hogy cinkhordozóra tiszta, 1%-os oldatból kialakított kitozánbevonatot utólag impregnáltam 1,5 mM koncentrációjú nátrium-dodecylbenzolszulfonát oldatban.
- Mivel a prekursor oldatokban tenzidkoncentrációtól függetlenül 1% volt a kitozán mennyisége, az impregnálási idő pedig 30 perc, ezeket külön nem jelöltem a minták nevében.

4.7. Bevonatok optikai jellemzése

Az üveghordozóra képzett bevonatok vastagságának és törésmutatójának meghatározásához felvettem a tiszta és a bevonattal ellátott üveghordozók transzmittancia-spektrumát. A mérést kétfényutas spektrofotométerben végeztem, a referenciamérés az üres fényút, azaz a levegő volt. A mintákat egyesével helyeztem a spektrofotométer mérőkamrájába. A mérési tartomány 350 és 1100 nm közt volt, a pásztázási sebesség pedig a tiszta üveghordozónál 10 nm/s, a bevonatoknál pedig 5 nm/s volt, hogy ez utóbbi esetben elkerüljem a spektrum zajosságát.

A spektrumok kiértékelése során szoftveres görbeillesztést végeztem, hogy a spektrumokból kvantitatív információt nyerjek. A programba beírtam a bevonat transzmittancia-spektrumának a tiszta üveghordozó spektrumával korrigált adatait, majd ábrázoltam az így kapott pontokat. A kapott spektrumokon kijelöltem azt a tartományt, amire illeszteni akartam (jellemzően a 600-900 nm közötti hullámhossztartományt), az illesztést pedig a BME Kolloidkémia Csoport számára Hild Erzsébet által fejlesztett [35], a réteg normálisa mentén törésmutató inhomogenitást feltételező vékonyrétegoptikai modell (Hild-modell) alapján, az úgynevezett Geodnew függvénnyel végeztem el. A modell az interferencia jelenségét veszi alapul: egymást erősítő fénysugarak esetén maximumot, míg kioltás esetén minimumot tapasztalunk a transzmittancia-spektrumon. Az extrémumok elhelyezkedése, száma és nagysága kapcsolatban van a bevonat vastagságával (d , [nm]) és törésmutatójával (n , [-], kitozán esetén $n=1,53$ körüli érték), melyeket a függvény iterációval számít ki. A függvény ezenkívül a következő paraméterekkel operál:

- p_1 : a hordozó törésmutatóját kifejező adat, értéke állandó, $p_1 = 1,52$.

- p_2 : a hordozó diszperziós faktora, mely a törésmutató hullámhosszfüggését jellemzi, értéke állandó, $p_2 = 0,3$.

- q : a vékonyréteg diszperziós faktora, mely értéke ideális esetben $q = 0$. A jobb illesztés érdekében egy idő után szabadon változtattam az értékét és a 0-hoz közeli pozitív érték esetében fogadtam el.

- g : a réteg inhomogenitását kifejező paraméter, mely megadja, hogy melyik oldalon nagyobb a réteg optikai sűrűsége, értéke ideálisan homogén réteg esetében $g = 1$. Az illesztések során ezt is változtattam, és az 1-hez közeli értéket fogadtam el helyesnek.

- kk : korrekciós faktor, a spektrométer lámpájának intenzitására vonatkozó paraméter, értéke $kk = 1$.

A görbeillesztést úgy végeztem el, hogy először csak n és d paramétereket hagytam szabadon változóknak, a többi állandónak vettem. Ekkor a kapott függvény alakja már hasonlított a spektrum alakjára. Ezután felváltva vettem q és g értékét állandónak. Az iterációt addig végeztem, míg a generált és a mért spektrum közötti négyzetes eltérés minimális nem lett. Az illesztés végén a program megadta a bevonat rétegvastagságát és törésmutatóját. A kiértékelés során figyeltem rá, hogy illesztett függvény adatainak fizikai tartalma reális legyen. Az adatok átlagát és szórását legalább három párhuzamos mintát vizsgálva állapítottam meg.

4.8. Nedvesedési vizsgálatok

A különböző minták vízperemszögét ülcsepp módszerrel, a cseppfelépítés-cseppelvétel technikájával határoztam meg 25°C-on, legalább 80%-os páratartalom mellett. Első lépésként egy fecskendőt többször átöblítettem ultratiszta vízzel, majd rögzítettem azt a berendezés adagolófejébe. Ezután kalibráltam a műszert a tű méretére. Az adott bevonattal ellátott üveglapra rácseppentettem egy 10 µl-es vízcseppet, a készülék ADVANCE nevű szoftverje a cseppkontúrra ellipszist illesztett és az alapvonal manuális beállítása után a háromfázisú kontaktpontból kiindulva meghatározta a peremszöget, melyet a haladó értéknek tekintettem. A hátráló peremszög méréséhez az adott cseppből 5 µl-t visszazívtam. Minden mérési eredményt legalább három párhuzamos csepp adataiból számítottam.

A peremszögek változásának időbeli megfigyeléséhez egy 10 µl-es csepp peremszögének haladó értékét vizsgáltam 10 percen keresztül, hogy vizsgáljam a felület nedvesíthetőségének időfüggését. Minden mérés esetében legalább két csepp adataiból (négy peremszög változása) számoltam az eredmények átlagát és szórását.

4.9. Elektrokémiai vizsgálatok

A bevonatok korróziós védőhatását elektrokémiai polarizációs tesztekkel vizsgáltam. A cinkhordozóra felvitt rétegeket egy 1×1 cm méretű terület kihagyásával szigeteltem. A mérőfelület ismerete azért szükséges, mert korróziós áramsűrűséget határoztam meg, mely adott nagyságú felületre van vonatkoztatva. A cinklemez felső részén pár milliméternyi helyet szabadon hagytam (ide csiptettem a mérés során a műszer krokodilcsipeszét, ez a rész nem ért az elektrolitba).

A vizsgálatok során elektrolitként 0,2 g/l-es Na_2SO_4 oldatot használtam, mely biztosította a korrozív közeget. Az elektrokémiai cella három elektródot tartalmazott: a referenciaelektród egy nehezen polarizálható, telített KCl-oldatot tartalmazó másodfajú kalomel elektród volt, a munkaelektród az általam vizsgált, bevonattal ellátott Zn lemez volt, az ellenelektród pedig egy gyári készítésű Pt elektród volt. Az elektródokat krokodilcsipeszekkel kötöttem össze a potenciosztát kivezetéseivel, majd a mérőcella fedelébe rögzítettem őket.

A mérés során úgy jártam el, hogy először végeztem a legkíméletesebb mérést, legutoljára pedig a legroncsolóbbat. A műszer először a nyíltköri potenciált (open circuit potencial, OCP) határozta meg 30 percen át a -10 V és $+10$ V feszültségtartományban, mely a bevonat nyugalmi potenciálját adja meg abban az esetben, ha a rendszerben nem folyik áram. E méréssel meghatározható az a feszültség tartomány, ahol lehetőség van felvenni a teljes polarizációs görbét.

3 perc várakozás után kb. 10 percen át impedanciaspektrumot vettem fel a mintáról a 10 mHz és 10 kHz frekvencia tartományban, 10 mV-os amplitúdó mellett. Újabb 3 perces relaxációs ciklust követően lineáris polarizációnak vettem alá a mintát az $\text{OCP} \pm 25$ mV-os tartományban. A kitozán egy olyan anyag, melynek szerkezetéből adódóan a kialakított bevonat pszeudo-pórusos rendszernek tekinthető: e pórusrendszeren keresztül valósul meg az elektrolit és a cinkhordozó közötti iontranszport. A bevonatok pszeudo-porozitása az alábbi (2)-es képlettel számolható, ha feltételezzük, hogy kis potenciálok esetén a bevonat elektrokémiailag inert [36]:

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} * 10^{-\left(\frac{|\Delta E_{corr}|}{b_a}\right)} * 100 (\%) \quad (2)$$

ahol P a számított pszeudo-porozitás, R_{ps} a bevonat nélküli hordozó polarizációval szembeni ellenállása, R_p a bevonattal ellátott hordozó polarizációval szembeni ellenállása, ΔE_{corr} a bevonat nélküli és a bevonattal ellátott hordozó korróziós potenciáljának különbsége, b_a pedig a bevonat nélküli hordozó esetében mért Tafel-görbe anódos ágának meredeksége.

Ezután a Tafel-görbe távolabbi részeit mértem ki $OCP \pm 250$ mV-os tartományban, 10 mV/perc pásztázási sebességgel. A kapott adatokat féllogaritmikus rendszerben ($\lg(i)$ -E koordináta-rendszerben, ahol i : a korróziós áramsűrűség, E : a feszültség) ábrázoltam. A Tafel-görbék lineáris szakaszaira egyeneseket illesztettem, melyek metszéspontja adta a korróziós potenciált, valamint korróziós áramsűrűséget. A korróziós áramsűrűség a korrózió sebességével arányos, valamint belőle meghatározható az inhibíciós effektus az 1. képlet segítségével.

4.10. Röntgen-fotoelektron-spektroszkópiás mérések

A röntgen-fotoelektron-spektroszkópiás (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) méréssel szilárd felületek elektronszerkezete képezhető le. A mérés elve, hogy a vizsgált mintát röntgensugárral gerjesztve a mintának mind a vegyérték, mind a törzsnívóiról elektronok szakadnak ki, melyeket kinetikus energiájuk szerint szétválasztva detektálni tudunk. Az energia szerinti szeparációt az analizátor végzi. Ha ismert a röntgensugárzás energiája, illetve az elektronok kinetikus energiája, akkor számítható a kötési energia, mely jellemző az adott elemre [37].

A mérésem során arra voltam kíváncsi, hogy az általam felhasznált kéntartalmú tenzidek a különböző tenzidkoncentrációk és bevonatképzési technológiák esetén hol dúsulnak fel a rétegek mélységében. Elhelyezkedésükre az XPS spektrumon a kénre vonatkozó csúcs intenzitásának mélységbeli változásából lehet következtetni, amely a polielektrolit bevonatok tanulmányozására széleskörben használt technika [38,39].

A mérést úgy végeztem el, hogy a mintát apróbb darabokra vágtam, hogy ráférjenek a műszer mintatartójára. Tekintve, hogy az üveghordozóra felvitt minta szigetelő, azokat kétoldalú szénragasztóval ragasztottam fel a mintatartóra, hogy biztosítsam a töltéskompenzációt. A mintát ezután a műszerbe (Thermo Fisher QXi Escalab) helyeztem. A berendezés a 10^{-10} mbar nagyságú vákuumot két lépésben, egy iongetter és egy turbomolekuláris szivattyúval hozza létre. Ezt követően szoftver segítségével a számítógépen látható képet a minta széléhez élesítettem, hogy a minta megfelelő magasságban legyen. Ezt a pozíciót a szoftverrel beolvastattam, majd beállítottam a mérőpozíciót, amit szintén rögzítettem. Az optimális vizsgálati magasság megtalálása végett ± 500 μm automata magasság változtatást állítottam be.

A röntgensugárzást egy izzó wolfram szálból kilépő elektronokkal bombázott alumínium anód $K\alpha$ sugárzása (1486,6 eV) biztosította. A röntgensugárzás 900 μm átmérőjű nyalábban érte a mintát.

A mintákról először az áttekintő spektrumot vettem fel -10 eV és az 1350 eV kötési energiájú tartományban, hogy információt kapjak az összes, a mintában jelenlévő elemről. Az áttekintő spektrum 0,5 eV-os lépésközzel, adatpontonként 10 ms tartózkodási idővel lett mérve, az átmenet energiája 100 eV volt. A mérés lejárta után automata elemkeresést indítottam el, amivel megkaptam a mintában előforduló elemeket.

Ezután a részletes spektrumot vettem fel, itt már csak az adott, minket érdeklő elem kötési energiájának környezetében végeztem mérést 0,1 eV lépésközzel, adatpontonként 50 ms tartózkodási idővel. Az átmeneti energia ez esetben 20 eV volt.

Ahhoz, hogy információt nyerjek a kéntartalmú tenzid eloszlásáról mélységi profilt kellett felvennem. Ehhez a műszer egy 3 mm-es területen Ar-ionárammal bombázta a mintát, klaszter üzemmódban. Az ionáram energiája 6000 eV volt, klaszter mérete 1000, beesési szöge a felülethez képest pedig 45° volt. Mintánként 5 porlasztási ciklus lett elvégezve és ciklusonként lettek felvéve az XPS spektrumok. Így a minták elemösszetétele a mélység függvényében a nagy felbontású spektrumok csúcsterületeiből határozható meg. A csúcsokra Gauss-görbét illesztve, illetve a csúcsokat a háttérrel normálva megkapható a minta atomszázalékos kéntartalma.

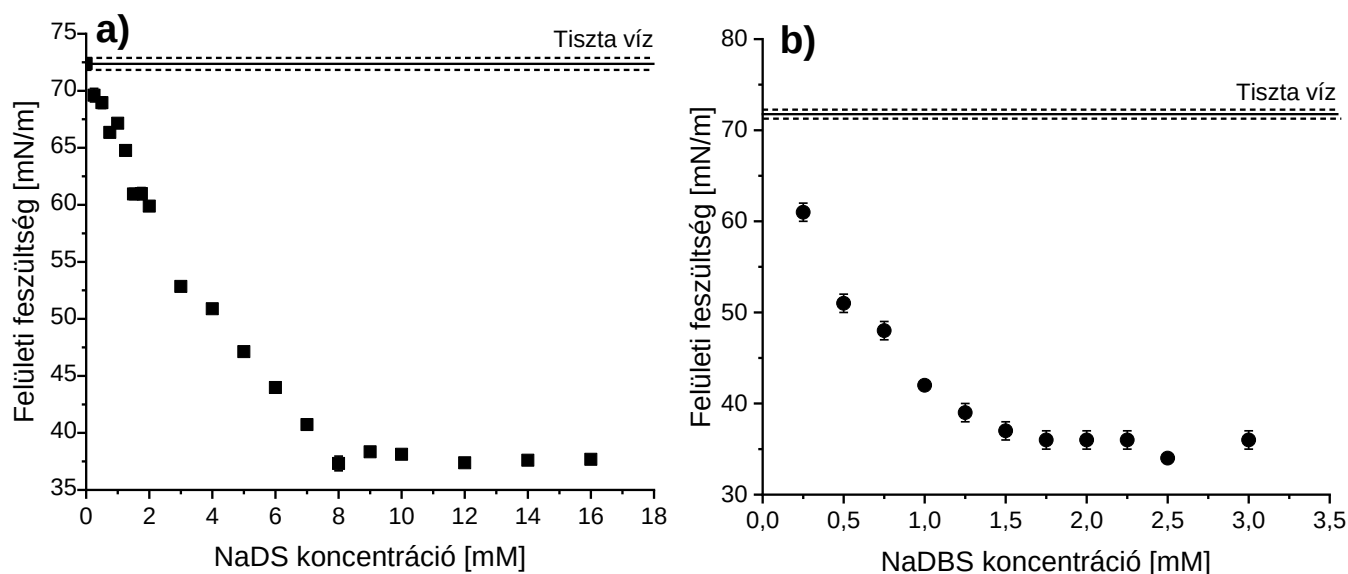
4.11. Ellipszoporozimetriás mérések

A bevonatok vízgőzfelvételét telített vízgőz atmoszférában egy Semilab EP-12 típusú ellipszometriai poroziméterrel határoztam meg. A mintákat a poroziméter kamrájába helyeztem, amit előzetesen N₂-gázzal öblítettem, majd levákuumoztam. A vízfelvétel (duzzadás) és a száradás során bekövetkező rétegvastagság-változás megállapításához 0 és 1 között 0,1-es egységekben növeltem, illetve csökkentettem a vízgőz relatív nyomását. A készülék minden nyomásszinten 10 percet várt, hogy beálljon az egyensúly, majd spektroszkópai ellipszometriai mérést végzett a 300 és 800 nm közti hullámhossztartományon, 60°-os beesési szög mellett. Az így kapott spektrumokat a Semilab Félvezető Fizikai Laboratórium Zrt. által fejlesztett SEA szoftver segítségével értékeltem ki, modellillesztéssel. A modell egyrétegű bevonatot feltételezett szilícium hordozón. A hordozó törésmutatójának hullámhosszfüggését a szoftver adatbázisából származó „n,k” adatsorral adtam meg, a réteg esetében pedig a Cauchy-féle diszperziós törvényt alkalmaztam [40], melynek paraméterei és a bevonat vastagsága voltak az illesztett paraméterek.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Prekurzor oldatok jellemzése

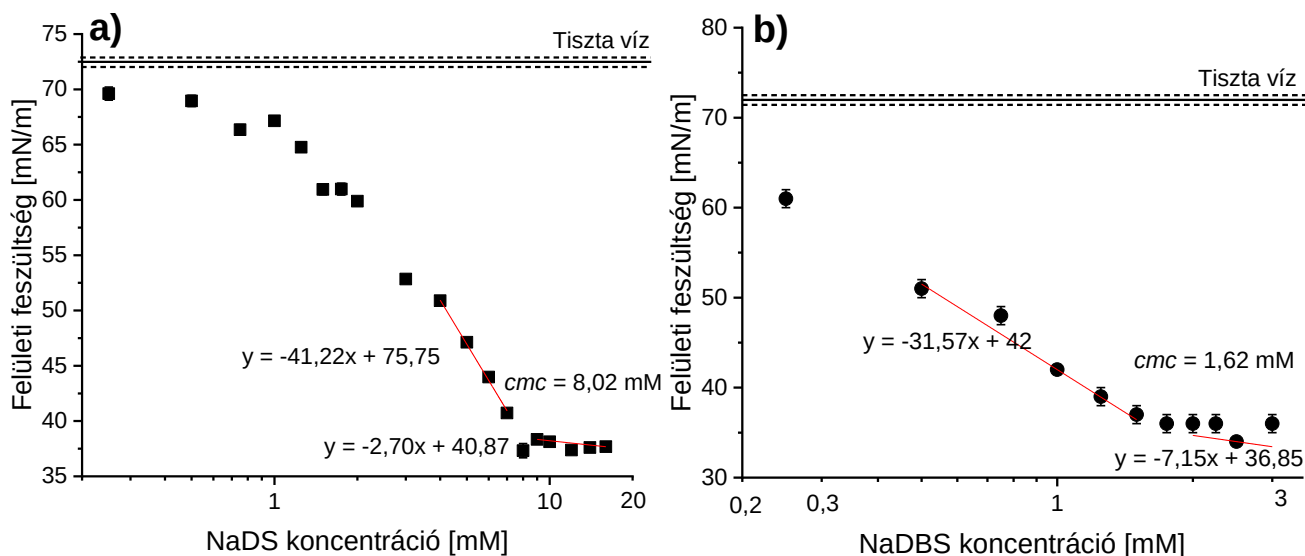
Az oldatbeli tulajdonságok meghatározásához megmértem különböző, polimert nem tartalmazó tenzidoldatok felületi feszültségét, ennek eredményét mutatja a két vizsgált tenzid esetében az alábbi, 11. ábra.



11. ábra: A a) NaDS és b) NaDBS különböző koncentrációi esetén mért felületi feszültség értékek (a NaDBS görbéjének pontjait Garát-Gasparics Fanni határozta meg).

A bal oldali görbén látható kis lokális minimumot (0,75 mM-nál) a NaDS spontán hidrolízisének terméke, a lauril-alkohol okozza. A lauril-alkohol a hidroxilcsoportja miatt kevésbé oldódik vízben, mint az ionos NaDS, így eredményesebben csökkenti a felületi feszültséget, ám a kritikus micellaképződési koncentráció (*cmc*) után a képződő micellák szolubilizálják a szennyezőt így a felületi feszültség kis mértékben újra növekszik. Mivel a lauril-alkohol a tenzid oldatában folyamatosan keletkezik, mennyiségének minimalizálása érdekében mindig friss NaDS-oldattal dolgoztam, így elkerülve a szennyező okozta mérési hibákat.

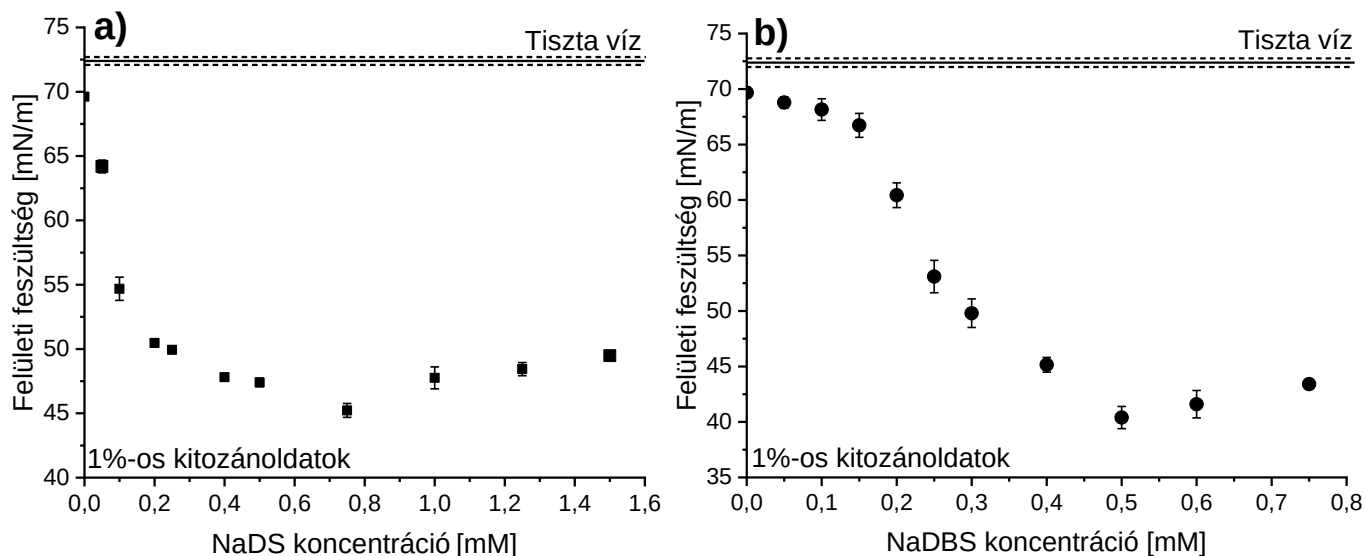
A kapott adatokat logaritmikus koncentráció skálán ábrázolva (12. ábra) meghatározható a kritikus micellaképződési koncentráció mindkét tenzid esetében.



12. ábra: A a) NaDS és b) NaDBS különböző koncentrációi esetén mért felületi feszültség görbék lineáris szakaszára egyenest illesztve az egyenesek metszéspontja adja a kritikus micellaképződési koncentrációt.

A minimum környékén lévő lineáris szakaszokra egyenest illesztve, azok metszéspontja adja a kritikus micellaképződési koncentrációt (cmc). Ez 8,02 mM-nak adódott NaDS esetében, mely beleesik a szakirodalomban jelölt tartományba (7,6-8,1 mM [41,42]), illetve 1,62 mM-nak adódott a NaDBS esetében, mely pontosan egyezik az irodalmi értékkel [43].

Ahhoz, hogy tanulmányozzam a folyadékfázisbeli kölcsönhatásokat a polimer-tenzid rendszerek esetén, megmértem a különböző tenzid tartalmú kitozánoldatok felületi feszültségét is. A mérési eredményeket tartalmazza az alábbi, 13. ábra mindkét vizsgált rendszerre. Fontos kiemelni, hogy a mérés során csak a tenzid koncentrációja változott, az oldatok kitozántartalma minden esetben 1%.



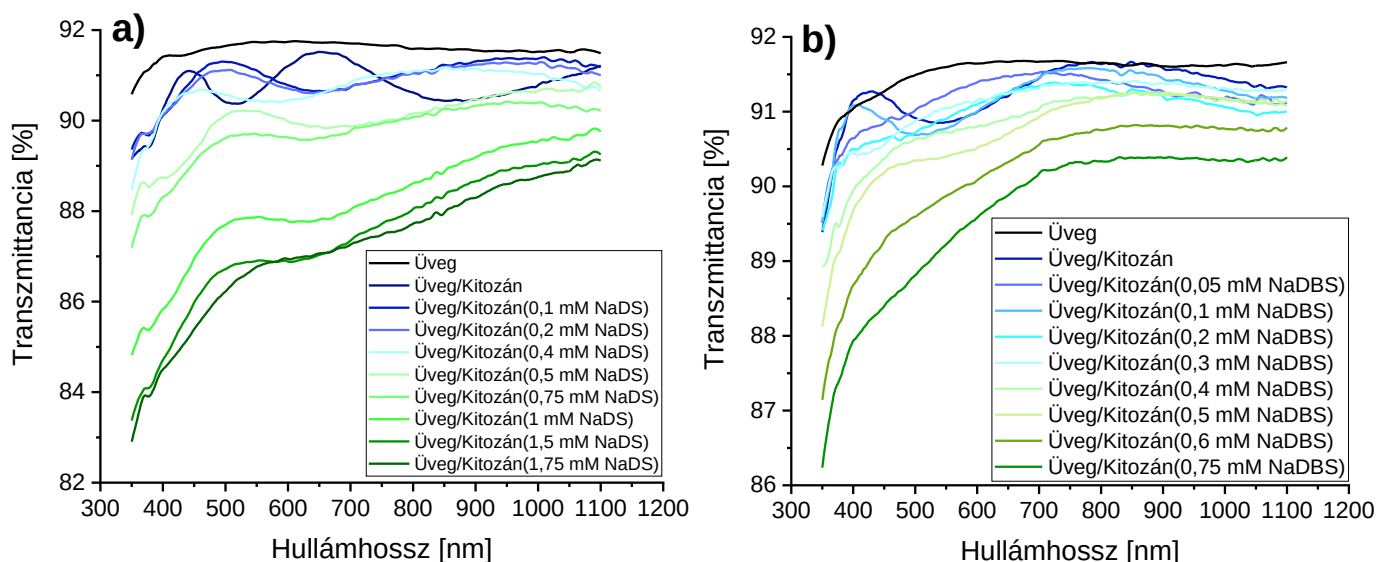
13. ábra: Prekurzor oldatok felületi feszültsége a tenzidkoncentráció (a) NaDS, b) NaDBS) függvényében. Az oldatok töménysége a kitozánra nézve minden esetben 1% volt.

Az ábráról látszik, hogy a tenzidet nem tartalmazó oldatok (0 mM) felületi feszültsége kisebb, mint a vízé ($72,4 \pm 0,3$ mN/m), mely a kitozán kismértékű felületaktív tulajdonságával magyarázható. Látható továbbá, hogy mind a NaDS, mind a NaDBS már a legkisebb mért koncentráció (0,05 mM mindkét esetben) esetén is csökkenti a felületi feszültséget, mely azzal magyarázható, hogy a felületaktív tenzid adszorbeálódik a folyadék felszínén.

A görbéken észlelhető visszahajlás a polimer-micella komplexek képződésének tulajdonítható, melyet a kritikus aggregációs koncentrációval tudjuk jellemezni (*cac*) [19]. Ez a NaDS-kitozán rendszerek esetén körülbelül 0,75 mM, a NaDBS-kitozán rendszerek esetén pedig körülbelül 0,5 mM tenzidkoncentrációnál található. Ugyan ez a jelenség okozza feltehetően a 13. ábrán látható görbék eltérő menetét is. A tiszta tenzidoldatok felületi feszültség-koncentráció görbéi alapján megállapítható, hogy a NaDBS a felületaktívabb tenzid, hiszen hatékonyabban (már kisebb koncentrációk esetében és nagyobb mértékben) csökkenti a felületi feszültséget. Ezzel szemben a polimert is tartalmazó rendszerek esetében a NaDS csökkenti kisebb koncentrációknál a felületi feszültséget, a NaDBS hatása a 0-0,2 mM-os tartományban nem jelentős. Feltehetően a NaDBS esetében már kis tenzidkoncentrációknál is kialakulnak kisebb komplexek a polimer molekulákkal, melyeknek felületaktivitása a tiszta tenzidhez képest jóval kisebb, és csak később jelennek meg az oldatban az önálló tenzidmolekulák. A NaDS ezzel szemben feltehetőleg már kis koncentrációknál is önállóan adszorbeálódik a felületen, ezért a polimer jelenlététől függetlenül jelentősen csökkenti az oldatok felületi feszültségét.

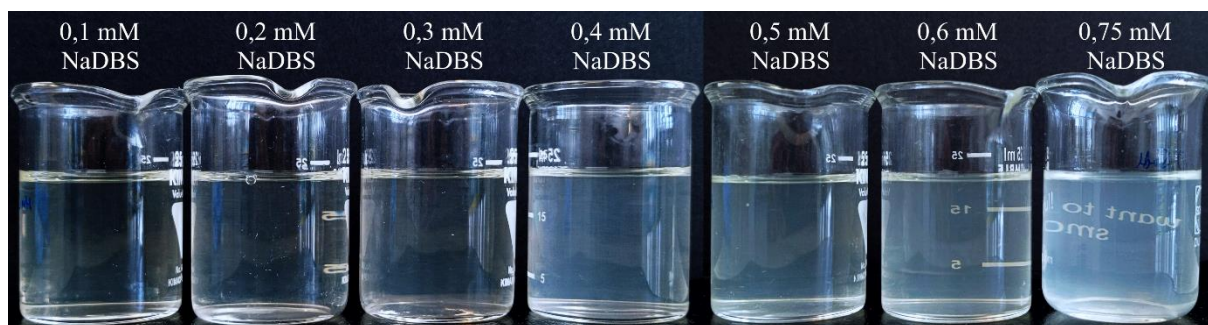
5.2. UV-látható spektroszkópiai vizsgálatok

Az UV-látható spektroszkópiával a prekursor oldatokból kialakított rétegek vastagságát és törésmutatóját határoztam meg. A mérés elve, hogy a létrehozott rétegek vastagsága összemérhető a látható fény hullámhosszával, így a bevonat-levegő és hordozó-bevonat határfelületekről reflektálódott fényhullámok interferálnak. Az interferencia miatt a transzmittancia-spektrumon szélsőértékek jelennek meg, melyek összefüggésben vannak a minta vastagságával és törésmutatójával. A hordozók, valamint a bevonatok transzmittancia-spektrumait az alábbi, 14. ábrán tüntettem fel az összes vizsgált koncentráció esetében. A tenzidoldatokban utólag impregnált minták spektrumain nem volt számottevő változás az impregnálás hatására, ezért ezeket az alábbi ábrákon nem részleteztem.



14. ábra: A különböző tenzidtartalmú (a) NaDS, b) NaDBS) prekursor oldatokból kialakított bevonatok transzmittancia-spektrumai (az összehasonlítás kedvéért az üveghordozó transzmittancia-spektrumát minkét ábrán feltüntettem)

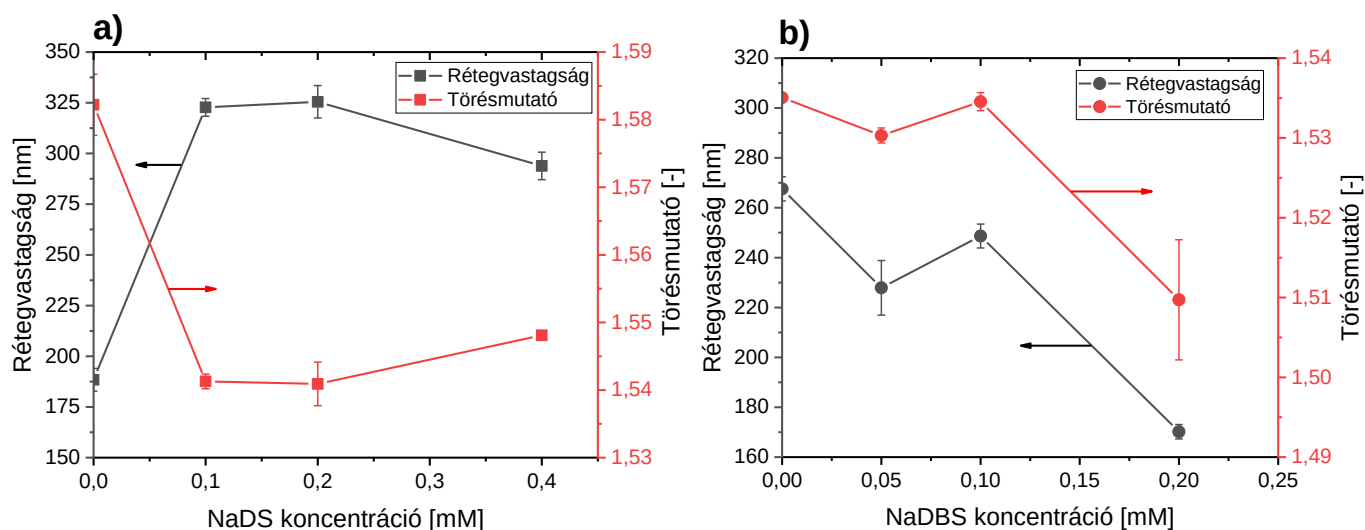
A fenti ábrákon látszik, hogy az üveghordozó a vizsgált hullámhossztartományban közel állandó transzmittanciát mutat. A natív és tenzidet tartalmazó kitozánbevonatok transzmittanciája minden esetben kisebb, mint az üveghordozóé, azaz kevésbé eresztik át a fényt, mint a hordozó. A tenzidkoncentráció növelésével a spektrumok a kisebb transzmittanciák felé tolódnak (különösen a rövidebb hullámhosszak tartományában), mely a fényszórásnak tulajdonítható. A fényszórás jelensége szabad szemmel is megfigyelhető volt a tenzid tartalmú prekursor oldatokban (ezt mutatja a NaDBS példáján a 15. ábra).



15. ábra: A különböző NaDBS tartalmú kitozánoldatok fényszórása (a kitozán mennyisége minden esetben 1% volt)

Mivel a kiértékeléshez használt Hild-modell nem alkalmazható, ha abszorpció vagy fényszórás lép fel a rendszerben, a bevonatok rétegvastagságát és törésmutatóját csak a legalacsonyabb tenzidkoncentrációk esetében tudtam meghatározni (ezeket az eredményeket a 16. ábrán tüntettem fel). A nagyobb tenzidkoncentrációk esetében az oldat száradása során bekövetkező töményedés a fényszórás felerősödéséhez vezetett, még abban az esetben is, ha a

prekursor oldat nem szórta szemmel láthatóan a fényt (például a 15. ábra harmadik főzőpoharában levő 0,3 mM-os NaDBS-oldat esetében, mely szemre átlátszó, azonban a spektrumon (14. ábra, világoskék) már megfigyelhető a fényszórás).

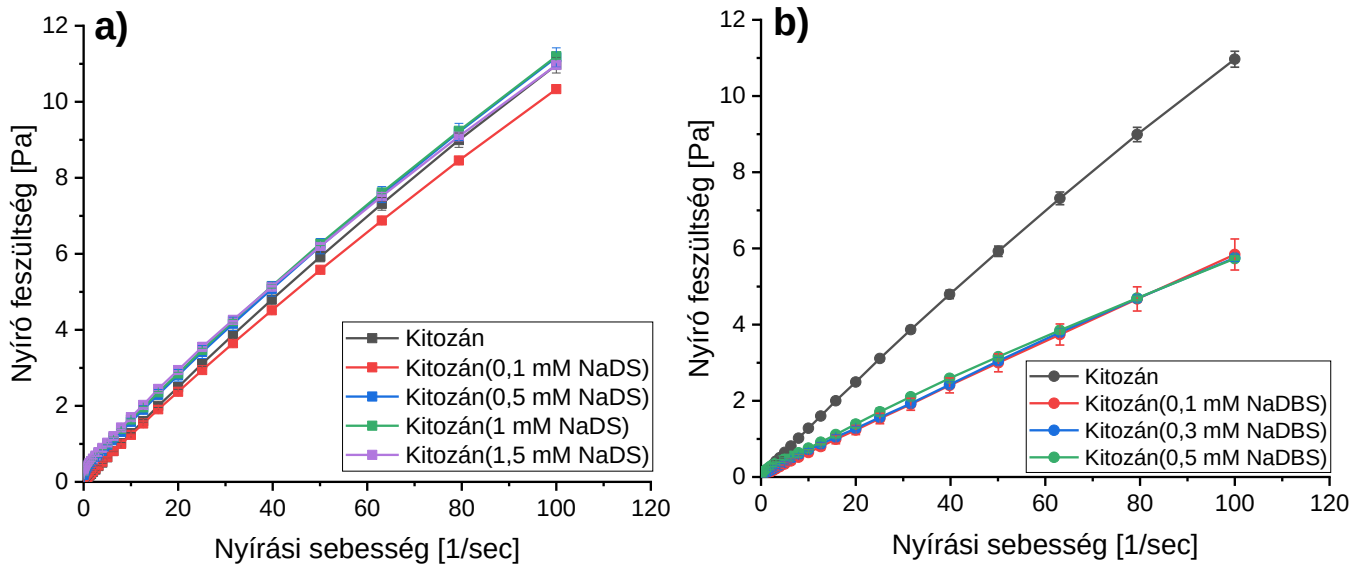


16. ábra: A prekursor oldatokból kialakított rétegek vastagsága és törésmutatója a tenzidkoncentráció (a) NaDS, b) NaDBS) függvényében

A fenti 16. ábrákról látszik, hogy a NaDS-tartalmú oldatokból képzett bevonatok vastagsága növekszik a tiszta kitozánt tartalmazó bevonat vastagságához képest, míg a NaDBS esetében inkább csökkenő tendencia figyelhető meg. A bevonatok törésmutatója minden esetben csökken, amelynek az lehet a magyarázata, hogy a tenzidmolekulák beépülésével a polimer bevonat szerkezete fellazul, így annak optikai sűrűsége csökken. A rétegvastagságok változásáért a polimer tenzid-kölcsönhatások következtében kialakuló viszkozitás-változás lehet a felelős, ezért elvégeztem a minták reológiai vizsgálatát.

5.3. Reológiai vizsgálatok

A viszkozitás változásának koncentrációfüggését reológiai vizsgálattal követtem nyomon. A vizsgált rendszerek folyásgörbéit az alábbi, 17. ábrán mutatom be.



17. ábra: Különböző tenzidtartalmú (a) NaDS, b) NaDBS) oldatok folyásgörbéi (a kitozán mennyisége minden esetben 1%)

A vizsgált rendszerekről elmondható, hogy habár polimertartalmú oldatok, közelítőleg Newtoni folyadékként viselkednek, amely a kis polimerkoncentrációnak tudható be. Ilyen típusú rendszerek esetében a prekursor oldat tulajdonságai és a mártásos technikával létrehozott folyadékfilmek rétegvastagsága között a Landau-Levich egyenlet [44] teremt összefüggést (3).

$$d = 0,94 \cdot \frac{(U\eta)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

ahol d a rétegvastagság, U a réteghúzás sebessége, η a prekursor oldatok dinamikai viszkozitása, γ_{LV} az oldatok felületi feszültsége, ρ a sűrűsége, g pedig a nehézségi gyorsulás. Az egyenlet alapján látható, hogy általános esetben a viszkozitás növelése a rétegvastagság növekedéséhez vezet. Befolyásoló tényező az oldatok felületi feszültségének változása is, azonban ennek hatása gyengébb.

A NaDS-tartalmú oldatok esetében a koncentráció növekedésével az oldatok viszkozitása (azaz a 17.a ábrán látható görbék meredeksége) a kis nyírások tartományában enyhén nő, a felületi feszültség pedig a 13.a ábra tanúsága szerint jelentősen csökken. Ez a 2. egyenlet alapján összefüggésbe hozható a bevonatok rétegvastagságának növekedésével. A NaDBS esetén a tenzidtartalmú oldatok viszkozitása ezzel szemben kisebb, mint a tiszta polimer oldaté, felületi feszültsége pedig alig csökken (13.b ábra), ami magyarázhatja a rétegvastagságban megfigyelhető csökkenő tendenciát.

A két rendszer közötti eltérést a prekursor oldatok felületi feszültségének változásánál már ismertetett jelenség okozhatja. A NaDBS már kis tenzidkoncentrációk esetében is hatékonyan

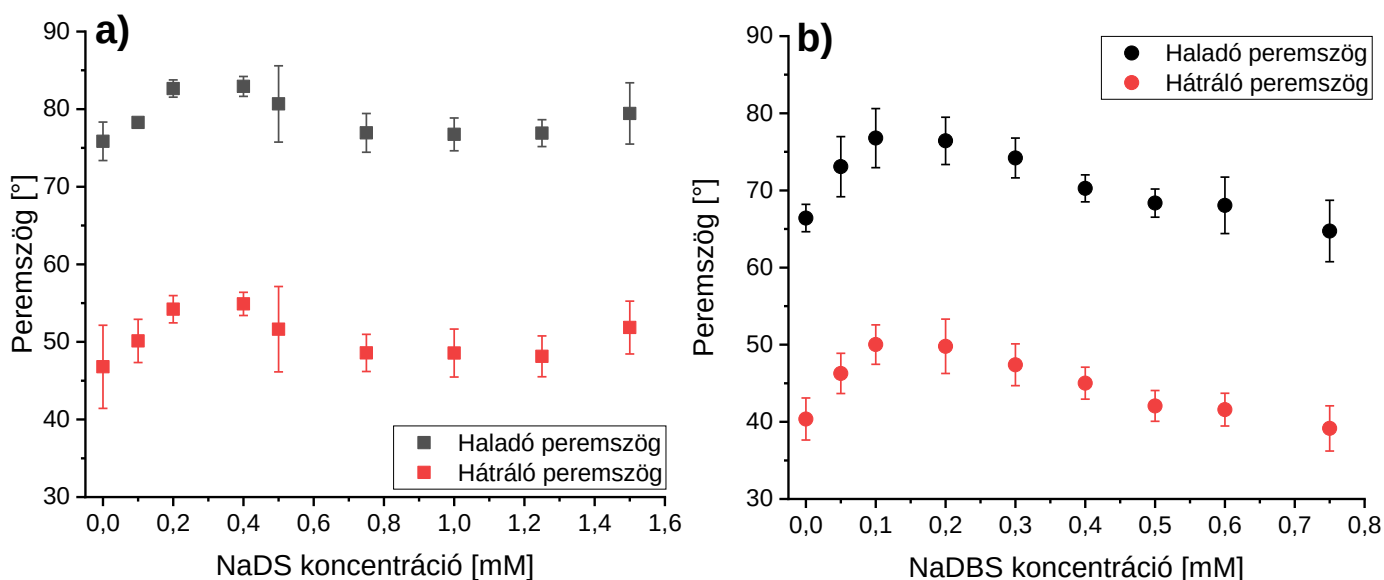
kötődik a polimer molekulákhoz, leárnýékolva azok töltéseit, amely a molekula összehúzódásához és hidrodinamikai térfogatának csökkenéséhez vezet, így az oldat viszkozitása is jelentősen csökken. A NaDS esetében nem volt megfigyelhető ilyen jelenség (a tenzidmolekulák inkább a folyadék-gáz határfelületre csoportosultak, 16.a ábra), így az eredmény egy enyhén növekvő tendencia a viszkozításban.

5.4. Felületi tulajdonságok jellemzése

5.4.1. Nedvesíthetőségi vizsgálatok eredménye

5.4.1.1. Társított rendszerek nedvesíthetőségi vizsgálatai

A bevonatok felületi tulajdonságainak jellemzéséhez egy hatékony módszer a vízperemszögek mérése, ennek eredményeit az alábbi, 18. ábrán foglaltam össze.



18. ábra: A társított rendszereken mért haladó (fekete) és hátráló (piros) vízperemszögek a tenzidkoncentrációk (a) NaDS, b) NaDBS) függvényében

Látható, hogy a tenzidtartalmú bevonatokon mért peremszögek szinte a teljes tartományon nagyobbak voltak, mint a tenzidet nem tartalmazó rendszeren mért értékek, de minden esetben tapasztalható egy optimális tenzidkoncentráció, ahol a legnagyobb a mért peremszög. Ez összhangban van az oldatok felületi feszültségének töménység függésével is (13. ábra) és a tömbfázisban végbemenő, polimer-tenzid asszociátumok kialakulásával hozható kapcsolatba. Mivel a peremszögek a felületek hidrofób-hidrofil karakterét jellemzik, a mérési eredményekből látható, hogy habár erősen hidrofób felületet nem sikerült létrehozni, de a tenzidek felületaktív hatása egyértelműen jelentkezik a bevonat tulajdonságaiban.

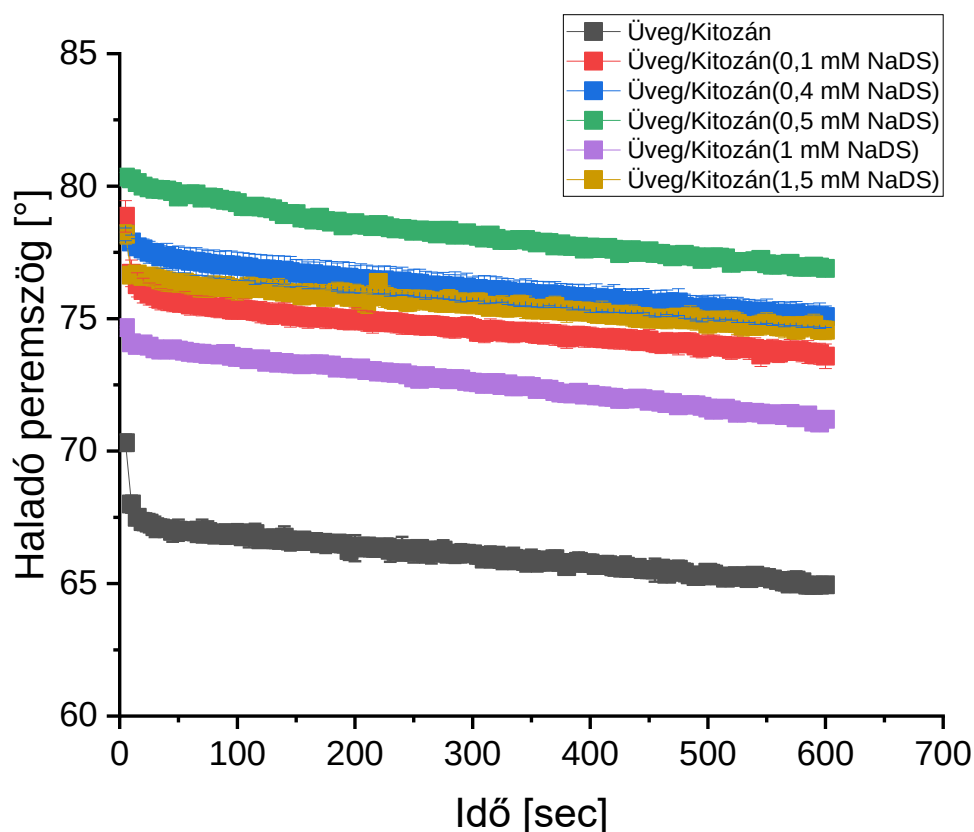
A kapott adatokból kiszámoltam a különböző tenzidkoncentrációk esetén a peremszöghiszterézist, valamint az egyensúlyi peremszöget (Young-szöget). A peremszöghiszterézist a haladó és hátráló peremszögek különbsége adja, e paraméter a felület (mikro)heterogenitásával, ill. vízlepergető tulajdonságával kapcsolatos [14]. Az egyensúlyi peremszög pedig a szilárd felület felületi energiájával van szoros összefüggésben.

3. táblázat: A peremszöghiszterézis és az egyensúlyi peremszög a tenzidkoncentráció (bal oldalon: NaDS, jobb oldalon: NaDBS) függvényében

NaDS-koncentráció [mM]	Peremszöghiszterézis [°]	Young-peremszög [-]	NaDBS - koncentráció [mM]	Peremszöghiszterézis [°]	Young-peremszög [-]
0	29 ± 4	62 ± 3	0	26 ± 2	54 ± 2
0,1	28 ± 2	65 ± 1	0,05	27 ± 2	61 ± 3
0,2	28 ± 1	69 ± 1	0,1	27 ± 2	64 ± 3
0,4	28 ± 1	70 ± 1	0,3	27 ± 3	62 ± 2
0,5	29 ± 2	67 ± 5	0,4	25 ± 2	59 ± 1
0,75	29 ± 0	63 ± 2	0,5	26 ± 1	56 ± 2
1	28 ± 2	64 ± 2	0,6	26 ± 2	56 ± 3
1,25	28 ± 2	63 ± 2	0,75	26 ± 1	53 ± 3
1,5	28 ± 4	66 ± 3			

A 3. táblázatból látszik, hogy a peremszöghiszterézis mindkét tenzid esetén független volt a koncentrációtól, értéke közelítőleg állandó maradt, azaz a tenzidek mennyisége a felület heterogenitását nem befolyásolta. Az egyensúlyi peremszög értéke pedig követi a korábban már tárgyalt maximumos görbét: az optimális (azaz leginkább hidrofób) bevonat NaDS esetében 0,2-0,4 mM, míg NaDBS esetében a 0,1 mM tenzidkoncentrációjú prekursor oldatból készült.

A tenzidek felületaktivitásának hatása jobban jelentkezik a bevonatok tulajdonságaiban, ha a haladó peremszögek időfüggését vizsgáljuk. Az alábbi, 19. ábrán először a NaDS-tartalmú bevonatokon mért haladó vízperemszögek időbeli stabilitását tüntettem fel.

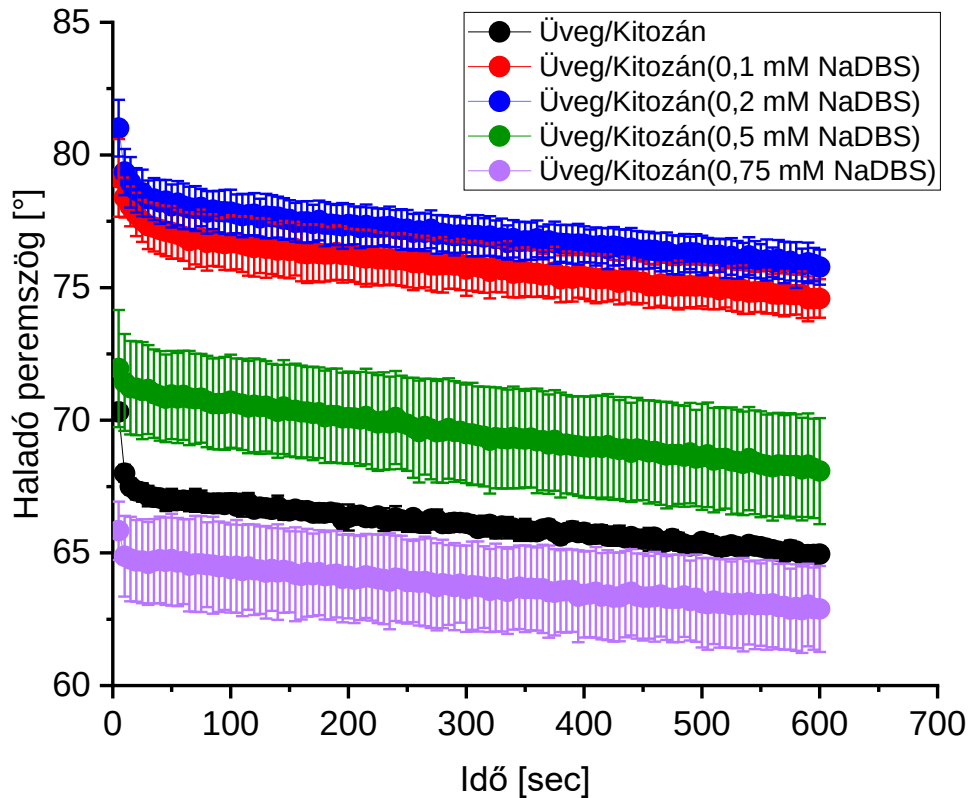


19. ábra: NaDS tartalmú bevonatokon mért haladó vízperemszögek változása az idő függvényében.

A fenti ábrán látszik, hogy a natív kitozán (0 mM) esetén gyors, 3-4°-os peremszögcsökkenés tapasztalható a vizsgálatok első percében, amely a folyadékcsepp hatására kis mértékben duzzadó bevonat szerkezetének fellazulásával, a polimer láncok átrendeződésével (ezáltal a poláris csoportok felületre jutásával) magyarázható. Látható az is, hogy a kisebb NaDS-koncentrációkat (0,1-0,4 mM) tartalmazó bevonatok esetén a peremszög kezdetben csökken, de kisebb mértékben, mint a natív bevonatnál. Ez a polimer-tenzid kölcsönhatások kialakulása miatt lehetséges, melyek gátolják a láncok mozgását, így a felületi réteg átrendeződését.

A kezdeti csökkenés után tapasztalható közel lineáris szakasz nagy valószínűséggel a folyadékcsepp lassú párolgásával magyarázható. A 10 perc után mért peremszögértékek jelentősen nagyobbak a NaDS-tartalmú bevonatok esetében, amely a felületen feltehetően már kis koncentrációknál is megjelenő alkülláncok miatt lehetséges. A legmagasabb kezdeti értékről induló görbe esetében a peremszög kezdeti csökkenése szinte elhanyagolható, mely a polimer-tenzid és felületen felhalmozódott NaDS-molekulák közötti tenzid-tenzid kölcsönhatások eredménye.

A NaDBS-tartalmú bevonatok esetén is elvégeztem a haladó vízperemszögek értékének időbeli vizsgálatát, amelynek eredményei a 20. ábrán látható.



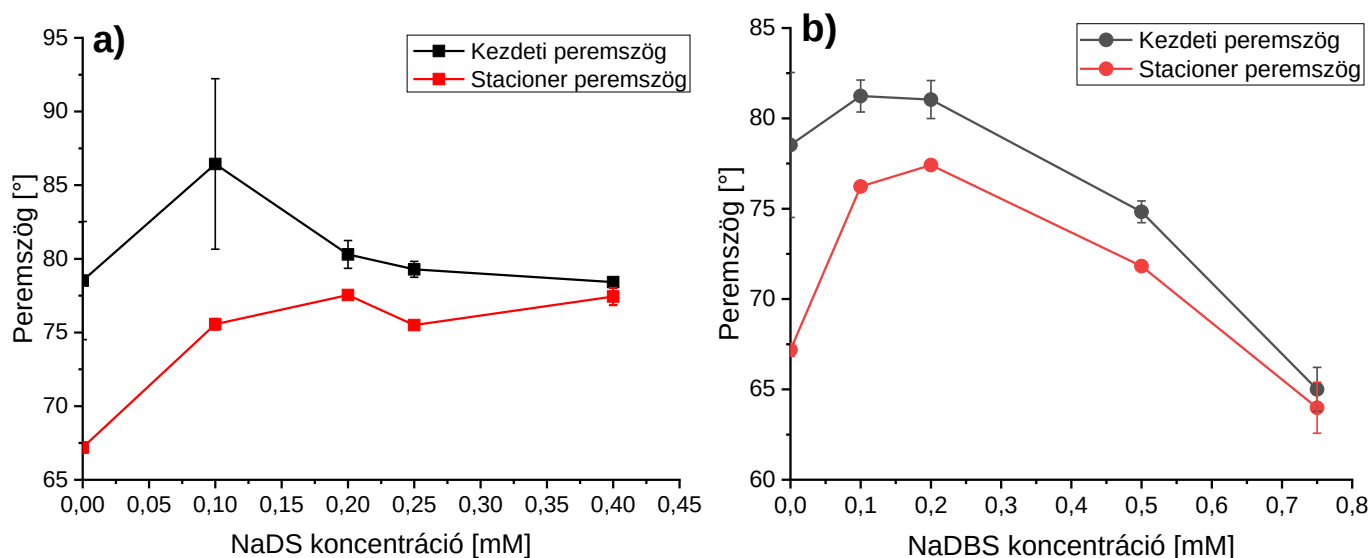
20. ábra: NaDBS tartalmú bevonatokon mért haladó vízperemszögek változása az idő függvényében.

Ebben az esetben is hasonlókat tapasztaltam: a natív kitozán (0 mM) esetén gyors kezdeti peremszög-csökkenés tapasztalható, itt azonban ugyanez mondható el a kisebb (0,1 és 0,2 mM) NaDBS-koncentrációjú bevonatokon mért peremszögekről is. 0,5 mM és 0,75 mM tenzidkoncentráció esetén a peremszög kezdeti csökkenése jóval kisebb.

Kisebb tenzidkoncentrációk esetén a peremszögváltozás kinetikája jól leírható az alábbi (4) egyenlettel:

$$\Theta(t) = \Theta_{st} + (\Theta_0 - \Theta_{st})e^{-\frac{t}{k_t}} - k_e t \quad (4)$$

ahol Θ_0 a haladó peremszög 0 időpillanatra extrapolált értéke, Θ_{st} a haladó peremszög stacioner értéke (amihez tart), k_t a kezdeti exponenciális csökkenést jellemző együttható (minél kisebb az értéke, annál gyorsabb a kezdeti szakaszon a csökkenés) k_e pedig a lineáris szakaszt jellemző együttható (a csökkenés üteme hosszú távon). A fenti adatsorokra illesztve az egyenletet, a kapott Θ_0 és Θ_{st} értékeket a 21. ábrán ábrázoltam.



21. ábra: A 3. egyenlet alapján illesztett kezdeti és stacioner peremszögértékek NaDS (a) és NaDBS (b) tartalmú prekursor oldatokból készített bevonatok esetében.

Az ábrán látható, hogy a peremszögek követik a korábban mért maximumos tendenciákat, azonban a tenzidkoncentráció növelésével a kezdeti és a stacioner peremszögértékek közelednek egymáshoz, amely azt jelenti, hogy a folyamat elején tapasztalható exponenciálisan csökkenő szakasz nagysága egyre kisebb. Ez megerősíti azt a korábbi megállapítást, hogy megfelelően nagy tenzidkoncentráció esetén a polimer-tenzid és a tenzid-tenzid kölcsönhatások egy időben stabil felületi szerkezetet tudnak létrehozni a bevonatokon.

Az illesztésből kapott lineáris és exponenciális csökkenési együtthatókat az alábbi táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat: Lineáris (k_e) és exponenciális (k_t) csökkenési együtthatók a tenzidkoncentrációk függvényében (a csillaggal jelölt k_t értékek a kezdeti szakasz kevés adatpontja miatt kis megbízhatóságúak)

NaDS-koncentráció [mM]	k_e [°/perc]	k_t [sec]
0	$0,22 \pm 0,01$	$4,3 \pm 1,4$
0,1	$0,21 \pm 0,003$	$5,5 \pm 3,4$
0,2	$0,21 \pm 0,02$	$14,0 \pm 5,0$
0,4	$0,22 \pm 0,04$	$17,0 \pm 5,2$
NaDBS-koncentráció [mM]	k_e [°/perc]	k_t [sec]
0	$0,22 \pm 0,01$	$4,3 \pm 1,4$
0,1	$0,21 \pm 0,006$	$15,0 \pm 2,1$
0,2	$0,23 \pm 0,008$	$12,0 \pm 3,4$
0,5	$0,25 \pm 0,004$	$6,4 \pm 0,00073^*$
0,75	$0,19 \pm 0,002$	$2,9 \pm 0,05^*$

Az illesztés eredményei azt mutatják, hogy a lineáris csökkenési együttható gyakorlatilag azonos (0,21-0,22 °/perc) minden rendszer esetében, ez megerősíti, hogy a lineáris szakasz valamilyen, a felületi minőségtől független folyamat eredménye (például a korábban említett párolgás). Az exponenciális csökkenési együttható pedig tükrözi azt a korábbi megállapítást, hogy a tenzidet tartalmazó bevonatok esetében a csökkenés nem csak kisebb mértékű, de lassabb is (k_t értéke növekszik). A nagy koncentrációknál tapasztalt k_t értékek újbóli csökkenése az illesztés hibájának tudható be: ebben az esetben a kezdeti csökkenő szakasz csak 1-2 adatpontot tartalmazott, amelyre nem lehetett megbízhatóan illeszteni, így ezek az értékek nem hitelesek.

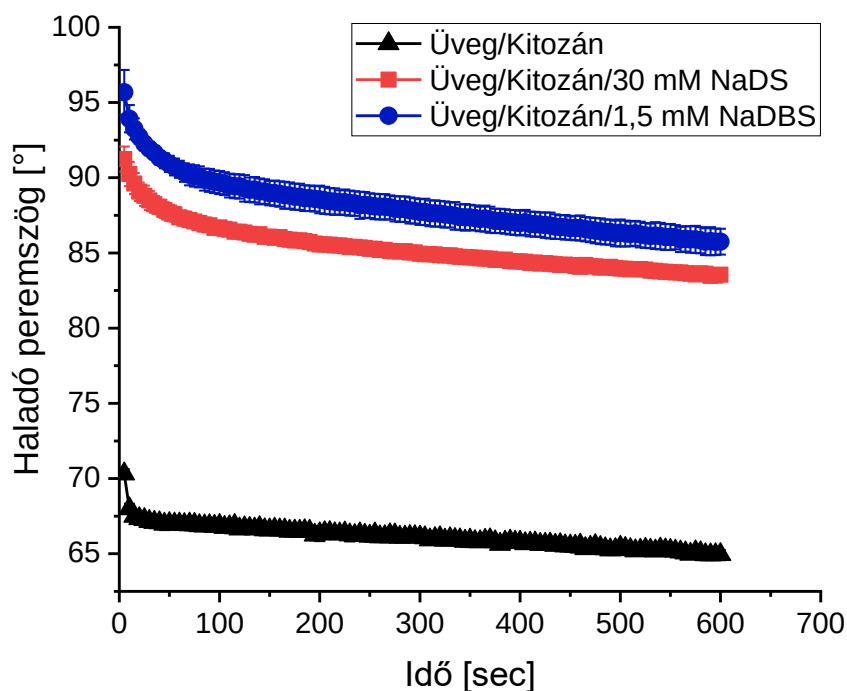
5.4.1.2. *Impregnált rendszerek nedvesíthetőségi vizsgálatai*

A tiszta kitozánoldatból készített bevonatok utólagos impregnálásával létrehozott rendszerek felületén mért vízperemszögeket és az azokból számolható paramétereket az alábbi, 5. táblázatban foglaltam össze.

5. táblázat: Vízperemszögek, illetve az abból számolt paraméterek az impregnált rendszerek esetén (a peremszögeket Garát-Gasparics Fanni határozta meg).

Minta	Haladó peremszög [°]	Hátráló peremszög [°]	Peremszög-hiszterézis [°]	Young-peremszög [-]
Üveg/Kitozán/30 mM NaDS	88 ± 1	56 ± 2	32 ± 1	73 ± 1
Üveg/Kitozán/1,5 mM NaDBS	100 ± 1	62 ± 2	38 ± 1	81 ± 1

Az 5. táblázat adatait összevetve a 18. ábra és a 3. táblázat eredményeivel, látható, hogy az impregnált rendszerek esetében erősebben hidrofób felületi szerkezet alakult ki, különösen a NaDBS esetében, melynél a haladó peremszög egyes esetekben 100° feletti is volt. A hidrofobitás jellemzéséhez szükséges a peremszög időbeli stabilitásának vizsgálata is, melynek eredményét az alábbi, 22. ábra mutatja.



22. ábra: Az impregnált minták esetében mért haladó peremszögek az idő függvényében (az adatsorokat Garát-Gasparics Fanni határozta meg, a könnyebb összehasonlítás érdekében a natív bevonaton mért peremszögváltozást is feltüntettem)

Az ábrán látható, hogy a peremszög jóval nagyobb értékekről indul, mint a natív rendszerek esetében, és a kezdeti csökkenés üteme is jóval lassabb. A korábban ismertetett, 3. egyenletet illesztve a mért adatpontokra, meghatározhatók a kezdeti és stacioner peremszögek, illetve a csökkenést jellemző együtthatók, melyeket a 6. táblázatban foglaltam össze. A táblázat adatai megerősítik a fenti megállapításokat.

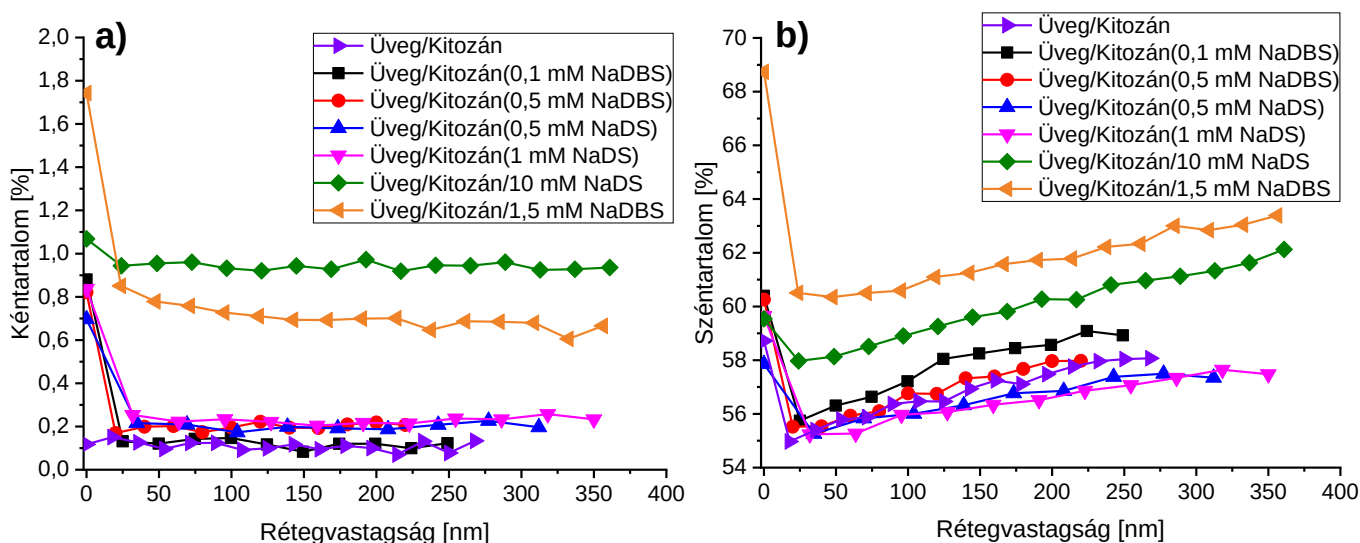
6. táblázat: A peremszögváltozás kinetikáját leíró egyenletek az impregnált minták esetén (az illesztést Garát-Gasparics Fanni végezte).

Minta	Kezdeti peremszög [°]	Stacioner peremszög [°]	k_e [°/perc]	k_t [sec]
Üveg/Kitozán/30 mM NaDS	92 ± 2	87 ± 0	$0,005 \pm 0,0004$	$40,0 \pm 5,0$
Üveg/Kitozán/1,5 mM NaDBS	96 ± 2	90 ± 1	$0,007 \pm 0,0004$	$31,0 \pm 6,0$

5.4.2. XPS-mérés eredményei

A röntgen-fotoelektron-spektroszkópiás méréssel információ nyerhető a (kéntartalmú) tenzid mélységbeli eloszlásáról a bevonatokban. Mivel a felhasznált tenzidek hosszú apoláris szénlánccal rendelkeznek, ezért a széntartalom eloszlása is segíthet azonosítani a tenzidben gazdag rétegeket a bevonatban.

A különböző módon (keverés vagy impregnálás) előállított és különböző mennyiségű tenzidet tartalmazó bevonatok esetén kapott százalékos kén és szénttartalmat vizsgáltam a bevonatok vastagsága mentén (mélységi profil). A bevonatok vastagságát a korábban ismertetett vékonyrétegoptikai illesztésből határoztam meg. Azt a pillanatot, amikor a szilícium csúcsa megjelent az XPS-spektrumon úgy tekintettem, hogy az argon klaszter ágyú teljesen lemarta a bevonatot a hordozóról, és már az üveg összetételét méri. Az eddig elvégzett marási ciklusok számát elosztottam a korábban mért rétegvastagsággal (feltételezve, hogy egyenletes rétegekben történt a marás), így kaptam a 23. ábra adatpontjainak x-koordinátáit.



23. ábra: A tenzidtartalmú bevonatok a) kén- és b) széntartalma a rétegvastagság függvényében

Az ábrán látszik, hogy minden tenzidet is tartalmazó minta esetében a felületi réteg kén- és széntartalma jelentősen nagyobb, mint az első marás után mért érték, amely bizonyítja, hogy a tenzidek a bevonat felületén halmozódnak fel. A legnagyobb kén- és széntartalom a felületi rétegben a NaDBS-oldatban impregnált minta esetében volt mérhető, melyet szorosan követ a NaDS-oldatban impregnált minta. E kettő esetében a tömbfázisban mérhető kén- és széntartalom is jóval magasabb, mint a keverék oldatokból kialakított mintáknál. Az eredmények összhangban vannak a korábban mért peremszögekkel, melyek azt mutatták, hogy a NaDBS-oldatban impregnált minták felülete a leginkább hidrofób (6. táblázat). A tenzidet nem tartalmazó bevonat kén- és széntartalma igen alacsony és nem függ a marási mélységtől, a széntartalom azonban ebben az esetben is nagyobb a határfelületi rétegben, amely a kitozán apoláris acetyl-csoportjainak felületi felhalmozódásával magyarázható.

A keverék oldatokból előállított bevonatokban tehát összességében kevesebb tenzid halmozódott fel, mint az impregnált rendszerekben. Ennek magyarázata a polimer- és

tenzidmolekulák tömbfázisban végbemenő aggregációja lehet, ami a feloldható tenzidmennyiséget is limitálta, így az elkészült bevonatok tenzidtartalma kicsi. Az impregnálás esetében viszont jóval töményebb tenzidoldatokkal dolgoztam, amelyekből az aggregáció és a bevonatok tönkremenetelének veszélye nélkül tudott a tenzid a kitozánbevonatba diffundálni, majd az elektrosztatikus kölcsönhatások révén rögzülni. Az impregnált rendszerek tenzidtartalma így nagyobb lett (a társított rendszerek közel 4-5-szöröse).

5.5. Elektrokémiai vizsgálatok eredményei

A polimer-tenzid kölcsönhatások következtében esetlegesen kialakult „micellás keresztkapcsolás” megváltoztathatja a bevonatok áteresztőképességét, mely alkalmazhatóvá teszi azokat az ideiglenes korrózióvédelemben is. Ennek vizsgálatára elektrokémiai méréseket végeztem, melynek során a cinkhordozóra kialakított bevonatot használtam munkaelektrodként, így mérhető volt, hogy mekkora áram folyik át a rendszeren, ha a bevonaton át iontranszport valósul meg. A polarizációs vizsgálatok során a natív és az impregnált bevonatokon, valamint keverék oldatból készített rendszerek esetében egy közepes és a legnagyobb tenzidkoncentrációnál vizsgáltam.

A lineáris polarizációs mérésből meghatározható a kialakított bevonatok polarizációval szembeni ellenállása, melyből a bevonatok pszeudo-porozitása számítható a (2) egyenlet segítségével. A kapott adatokat a 7. táblázatban összegeztem.

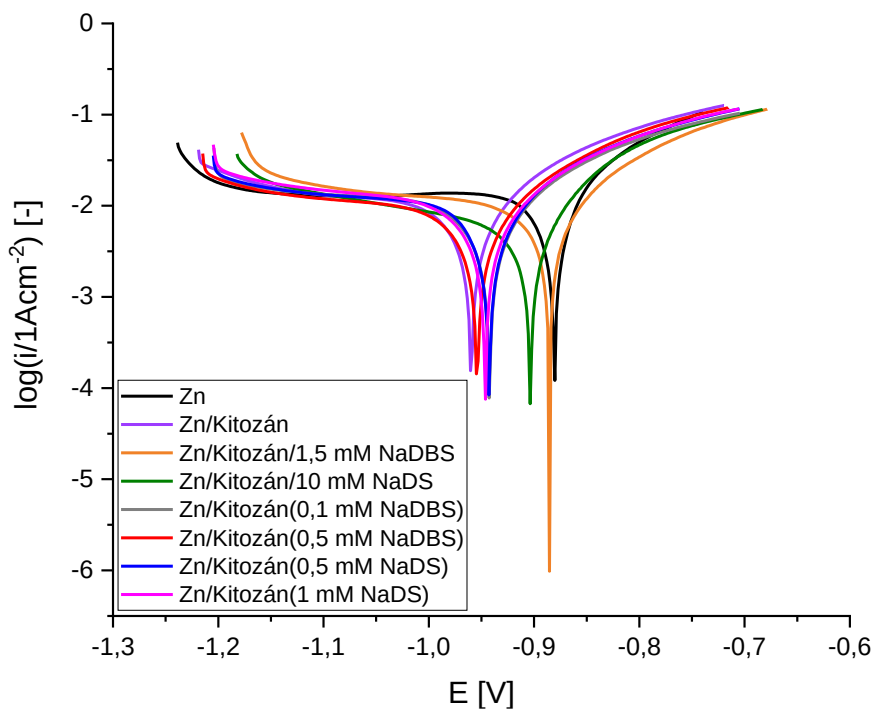
7. táblázat: A lineáris polarizációs mérés illesztése során kapott paraméterek értékei tiszta cinkhordozó és különbözőképpen módosított kitozánbevonattal ellátott cinkhordozó esetében (A táblázat utolsó két sora az utólagosan impregnált rendszerek adatait tartalmazza, R^2 : az illesztés jósága, B : illesztett egyenes meredeksége, E_{corr} : a lineáris polarizációból meghatározott korróziós áramsűrűség, R_{ps} : a hordozó polarizációs ellenállása, R_p : a bevonat polarizációs ellenállása, P : pszeudo-porozitás)

Minta	R^2	B [mA/V]	E_{corr} [V]	R_{ps} [Ω]	R_p [Ω]	P [%]
Zn	0,9953	0,9970	-0,9847	3206	-	-
Zn/Kitozán	0,9989	0,3086	-0,9695	-	3240	94
Zn/Kitozán(0,5mM NaDS)	0,9993	0,2367	-0,9539	-	4225	68
Zn/Kitozán(1mM NaDS)	0,9995	0,2783	-0,9448	-	3593	77
Zn/Kitozán(0,1mM NaDBS)	0,9990	0,2529	-0,9548	-	3954	73
Zn/Kitozán(0,5mM NaDBS)	0,9993	0,2507	-0,9579	-	3989	73
Zn/Kitozán/10mM NaDS	0,9970	0,1450	-0,9250	-	6897	37
Zn/Kitozán/1,5mM NaDBS	0,9981	0,2132	-0,9111	-	4690	52

Az eredmények alapján látható, hogy a kitozán viszonylag nagy értékéhez képest a kevert oldatokból készített rendszerek nem csökkentették számottevően a pszeudo-porozitást.

Ezekben az esetekben gyakorlatilag a tenzid minőségétől és mennyiségétől függetlenül 20-25%-al csökkent a bevonatok pszeudo-porozitása, amelyből arra következtethetünk, hogy nem tudott megvalósulni a micellás keresztkapcsolás – feltehetően a jelenlevő tenzid kis mennyisége miatt (23. ábra). Az impregnált rendszerek esetében azonban számottevően csökkent a pszeudo-porozitás, (a NaDS esetében közel 60%-al), amely azért lehetséges, mert (ahogy az az XPS vizsgálatokból is bebizonyosodott) ezekben a bevonatokban jóval nagyobb mennyiségben halmozódtak fel a tenzidek, így kialakulhatott a micellás keresztkapcsolás is.

A minták korrózióval szembeni ellenállásának meghatározásához nagyobb feszültségtartományban meghatároztam a Tafel-görbéket, melyeket az alábbi, 24. ábrán tüntettem fel.



24. ábra: Az elektrokémiai polarizációs tesztek eredménye képpen kapott Tafel-görbék az összes vizsgált rendszer esetén 0,2 g/l-es Na_2SO_4 elektrolitban vizsgálva

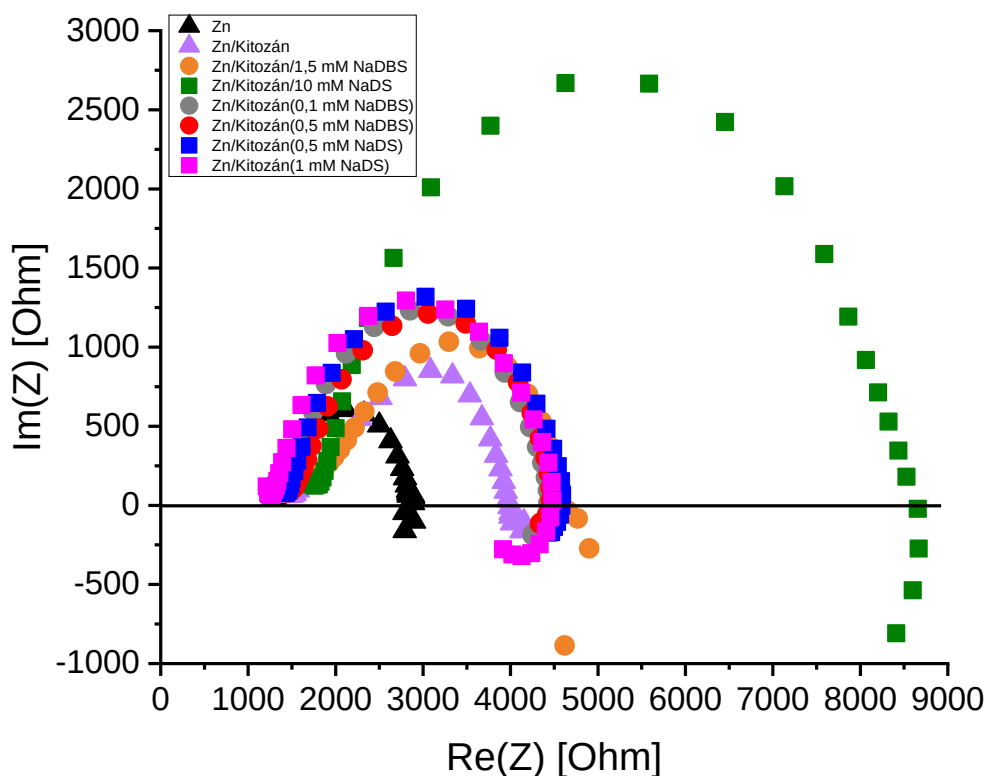
A Tafel-görbékre egyeneseket illesztve megkapható a korróziós áramsűrűség és a korróziós potenciál, illetve a korróziós áramsűrűségből számítható az inhibíciós effektus. Ezeket az adatokat a 8. táblázatban tüntettem fel.

8. táblázat: Elektrokémiai polarizációs tesztek mérési eredményeként kapott korróziós áramsűrűség (i_{corr}) és korróziós potenciál (E_{corr}), valamint a számítható inhibíciós effektus (IE) az összes vizsgált minta esetében. A táblázat utolsó két sora az utólagosan impregnált rendszerek adatait tartalmazza.

Minta	i_{corr} [mA/cm ²]	E_{corr} [V]	IE [%]
Zn	13,931	-0,880	-
Zn/Kitozán	8,337	-0,959	40,2
Zn/Kitozán(0,5mM NaDS)	9,204	-0,942	33,9
Zn/Kitozán(1mM NaDS)	7,691	-0,946	44,8
Zn/Kitozán(0,1mM NaDBS)	6,156	-0,942	55,8
Zn/Kitozán(0,5mM NaDBS)	6,486	-0,953	53,4
Zn/Kitozán/10mM NaDS	5,382	-0,903	61,4
Zn/Kitozán/1,5mM NaDBS	6,309	-0,885	54,7

A táblázat adataiból megerősítik az előző mérés eredményeit. Látható, hogy a natív kitozán kis mértékben csökkenti a korróziós áramsűrűség értékét, de a hatás nem jelentős, és ugyan ez igaz a keverék oldatokból készített rendszerek esetében is, melyek közül a NaDBS-tartalmú rendszerek mutatnak nagyobb inhibíciós effektust. A legjobban ez esetben is az impregnált rendszerek, azon belül is a NaDS-tartalmú bevonat teljesít, amely ismét rámutat arra, hogy a bevonatban legnagyobb mennyiségben felhalmozódott tenzid micellás keresztkapcsolás révén képes lassítani a korrózió folyamatát.

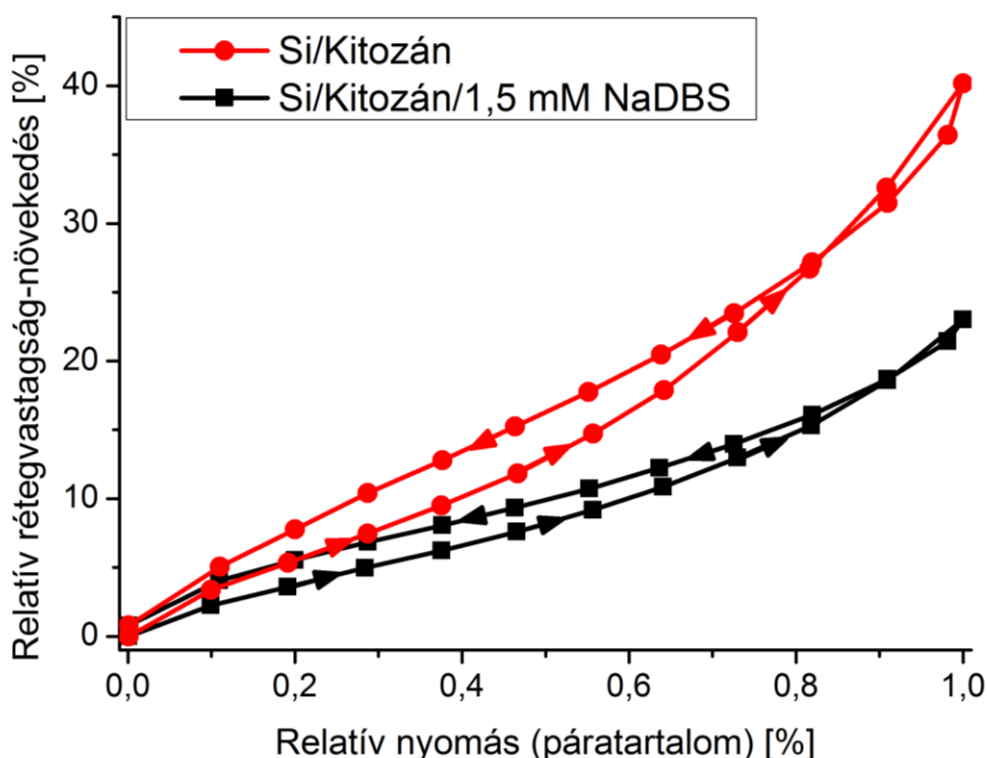
Az impedancia-spektroszkópai mérés eredményeit a 25. ábrán tüntettem fel. Az impedancia-spektrumok Nyquist-ábrázolása szerinti ábrán kirajzolódó félkör átmérője arányos a vizsgált rendszer polarizációval szembeni ellenállásával, a spektrum alakjából pedig akár az elektrokémiai folyamat mechanizmusára is lehet következtetni [45,46]. A 25. ábra alapján látható, hogy a natív, kémiaiilag nem módosított kitozánbevonathoz képest a tenzid hozzáadása minden esetben növelte a bevonatok impedanciáját. Az ábrán látható görbék visszahajlása a nagy impedanciák tartományában valamilyen lassú folyamatot jelez, például a minta duzzadását. A legnagyobb impedanciával (körülbelül 8300 Ohm) ez esetben is a NaDS-oldatban impregnált minta rendelkezik, mely megerősíti a korábbi mérések esetében tett megállapításokat.



25. ábra: Az összes vizsgált minta impedanciaspektruma 0,2 g/l-es Na_2SO_4 elektrolitban vizsgálva. A spektrumon megjelenő félkör átmérője arányos a vizsgált rendszer polarizációval szembeni ellenállásával.

5.6. Ellipszoporozimetria mérés eredménye

A tartós vizes áztatás során bekövetkező folyamatok tanulmányozása mellett célom volt az is, hogy a bevonatok viselkedését párás környezetben is tanulmányozzam, hiszen bizonyos alkalmazások, például elektronikai eszközök korrózióvédelme során a vízgőz okozhat problémát. A vizsgálatnál feltételeztem, hogy a párát a bevonat hidrofób felületi réteget tartja a leghatékonyabban távol, így a nedvesíthetőségi vizsgálatoknál legnagyobb vízperemszöget mutató NaDBS-el impregnált rendszer esetében végeztem el a mérést. Ehhez a bevonatokat szilícium hordozón alakítottam ki, majd a műszer fokozatosan változtatva a mintatérben a vízgőz relatív nyomását (azaz a pártartalmat), ellipszometriai-spektrumot vett fel a mintákról, melyből a bevonatok vastagsága és törésmutatója meghatározható. A vastagság százalékban kifejezett növekedését (azaz a relatív rétegvastagság-változást) a különböző relatív nyomás értékeken a 26. ábra mutatja. Korábbi vizsgálataink szerint feltehető, hogy a bevonat jelentős adhéziója miatt csak normális irányú duzzadás történik, így a relatív rétegvastagság-változás a bevonat duzzadásfokával egyezik meg [47]. A műszer az 1-es relatív nyomást elérve elkezdte csökkenteni a pártartalmat, hogy a bevonatok száradása is megfigyelhető legyen. A folyamat irányáról árulkodnak a 26. ábra görbéire szerkesztett nyilak.



26. ábra: A natív (kémiaailag nem módosított) és 1,5 mM NaDBS-el impregnált bevonatok vízgőzfelvételének változása a relatív páratartalom függvényében (a görbéken látható nyilak mutatják, hogy az adott pontok a duzzadás, azaz a pártartalom növelésének szakaszában, vagy a száradás szakaszában lettek felvéve).

A relatív rétegvastagságnövekedést az alábbi (5) képlettel számítottam:

$$\Delta d_{rel} = \frac{d_{duzzadt} - d_{száraz}}{d_{száraz}} (\%) \quad (5)$$

ahol Δd_{rel} a relatív rétegvastagságnövekedés, $d_{duzzadt}$ a duzzadt réteg vastagsága, $d_{száraz}$ a száraz réteg vastagsága.

A 26. ábrán látható, hogy az impregnált rendszer esetében adott relatív nyomás értéknél jóval kisebb a rétegvastagság-növekedés, mint a natív bevonatnál tapasztalható. A nagy relatív nyomások tartományában a NaDBS-tartalmú bevonat duzzadásfoka alig 50%-a a natív rendszernek mért értéknek, amely azt bizonyítja, hogy az impregnált rendszer ígéretesnek bizonyulhat a párás környezetben való felhasználásokkor is. Megfigyelhető az is, hogy a duzzadási és száradási folyamat hiszterézist mutat, azaz száradás során a nedvesség kisebb relatív nyomás értéknél távozik a bevonatból, mint ahol a duzzadás során megkötődött. A jelenség mögött a bevonat hidrofób felületi rétegének hatása mellett a micellás keresztkapcsolás jelenléte is számottevő lehet, amely a duzzadásfok értéke mellett a hiszterézis nagyságát is képes csökkenteni.

6. Összefoglalás

Kutatómunkám során nátrium-dodecilszulfát (NaDS) és nátrium-dodecilbenzolszulfonát (NaDBS) tartalmú kitozánbevonatokat állítottam elő polimert és tenzidet is tartalmazó oldatokból, vagy a tenzidet nem tartalmazó kitozánbevonatok utólagos impregnálásával, hogy hirdofőb tulajdonságú, tartós vizes áztatásnak vagy vízpárának ellenálló bevonatot alakítsak ki. A prekursor oldatok felületi feszültségét cseppalak-analízis segítségével tanulmányoztam, viszkozitásukat pedig reológiai vizsgálatokkal. A kialakított bevonatok vastagságát és törésmutatóját UV-látható spektrofotométerrel vizsgáltam, valamint elektrokémiai vizsgálatokat (polarizációs tesztek és elektrokémiai impedancia-spektroszkópiát) végeztem, melyekkel a rétegek tömbfázisában bekövetkező változásokat követtem nyomon. A bevonatok felületi tulajdonságait vízperemszögek mérésével, illetve röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) jellemeztem.

Az eredményeimet az alábbi pontokban foglalom össze.

- I. Meghatároztam a tiszta oldatok felületi feszültségét a tenzidkoncentráció függvényében mindkét tenzid esetén. Az illesztett adatokból meghatároztam a kritikus micellaképződési koncentrációt, mely a NaDS esetén 8,02 mM-nak, NaDBS esetén 1,62 mM-nak adódott. Az eredmények jól közelítik a szakirodalomban található értékeket.
- II. Tanulmányoztam különböző tenzidkoncentrációjú kitozánoldatok felületi feszültségét is. Eredményeim azt mutatják, hogy a két tenzid esetén eltérő a felületi feszültség-tenzidkoncentráció görbék menete, mely a különböző polimer-tenzid kölcsönhatások jelenlétére utal. A görbéken észlelhető törés a polimer-micella komplexek képződésének tulajdonítható, mely a kritikus aggregációs koncentrációval jellemezhető, ami NaDS-kitozán rendszerek esetén körülbelül 0,75 mM, a NaDBS-kitozán rendszerek esetén pedig körülbelül 0,5 mM.
- III. A tenzidet is tartalmazó kitozánoldatokból bevonatot képeztem mártásos technikával, melyek vastagságát és törésmutatóját UV-látható spektroszkópiai módszerrel határoztam meg kis tenzidkoncentrációk esetén, ugyanis nagyobb koncentrációknál jelentős fényszórás lép fel, ami szabad szemmel is látható a prekursor oldatokban. Elmondható, hogy a bevonatok rétegvastagsága a NaDS-koncentrációval nő, míg a NaDBS-koncentrációval enyhén csökken, a törésmutató azonban mindkét esetben csökkent a tenzidkoncentráció növekedésével.

- IV. A rétegvastagságok változását az oldatok reológiai tulajdonságainak változásával értelmeztem. A folyásgörbék alapján elmondható, hogy a NaDS-koncentráció növelésével a prekursor oldatok viszkozitása enyhén nő, míg a NaDBS-koncentráció növelésével erősen csökken. A rétegvastagság változása a prekursor oldatok viszkozitásának csökkenésével, ill. növekedésével értelmezhető a Landau–Levich-összefüggés alapján.
- V. A bevonatok hidrofobitását nedvesíthetőségi vizsgálatokkal jellemeztem. A haladó és hátráló vízperemszögek a tenzidkoncentráció növelésével kezdetben nőnek, majd csökkennek. A haladó peremszögek időbeli változását vizsgálva elmondható, hogy a tenzidkoncentráció növelése mindkét tenzid esetében növeli a peremszögek időbeli stabilitását, melyet egy exponenciális modell illesztésével számszerűsítettem. Elmondható továbbá, hogy impregnálással erősebben hidrofób bevonat hozható létre: NaDBS-el impregnált bevonat esetén közel 100°-os haladó peremszög mérhető, és annak időbeli stabilitása is jobb.
- VI. A bevonatok tenzidtartalmát és a tenzidek felhalmozódását a felületen XPS-mérésekkel vizsgáltam. Megállapítottam, hogy az impregnált bevonatok esetén nagyobb a tenzidfelhalmozódás a tömbfázisban és a felületen is. Ez magyarázza a jelentősebb hidrofobitás elérését is (l. az V. pontban). Ez azzal magyarázható, hogy a keverék rendszerek esetén limitált mennyiségű felületaktív anyag adható a rendszerhez az aggregáció miatt, hiszen ez akadályozza az egyenletes bevonat létrehozását, míg impregnálással nagyobb tenzidkoncentrációjú oldatból is kialakítható homogén bevonat, melynek így nagyobb a tenzidtartalma.
- VII. Elektrokémiai vizsgálatok (polarizációs tesztek és impedancia-spektroszkópia) alapján elmondható, hogy a NaDS-oldatban impregnált minták esetében a legkisebb a bevonatok pszeudo-porozitása és áteresztőképessége, mely a vékonyrétegek magas tenzid-tartalmával lehet összefüggésben.
- VIII. A leginkább hidrofób tulajdonságú (NaDBS-oldatban impregnált) bevonat vízgőzfelvételét ellipszometriás mérésekkel vizsgáltam. Eredményeim azt mutatják, hogy az impregnált rendszer vízgőzfelvétele a legnagyobb relatív páratartalom esetén csak közel 50%-a a kémiaiilag nem módosított kitozánbevonat vízgőzfelvételének, azaz az impregnált rendszer ígéretes lehet párás környezetben való felhasználáskor.

Kutatási munkám során a vizsgált tenzideket tartalmazó rendszerekről és a kitozán és a felületaktív anyagok közötti kölcsönhatásokról is számos információt nyertem. Fény derült

arra, hogy az impregnálással előállított rendszerek ígéretesek lehetnek a hidrofób bevonatok előállításában, az eddigi munka eredménye azonban még további megválaszolatlan kérdéseket is felvet.

Érdekes lehet nagyobb felületaktivitással rendelkező tenzidek (például anionos Gemini-típusú vagy csillag-típusú tenzidek) vagy felületaktív polimerek (például nátrium-alginát vagy zselatin) és kitozán társításával létrehozható rendszereket vizsgálni. Emellett, mivel ennek a munkának a kereti közé nem fért be a bevonatok tömbfázisában kialakuló micelláris keresztkapcsolás vizsgálata, ennek tanulmányozása infravörös spektroszkópiával vagy röntgenszórási technikákkal mindenképpen későbbi céljaim között szerepel. Végezetül, mivel az ipari gyakorlatban fontosak az egy lépésben kialakítható hidrofób tulajdonságú biopolimer bevonatok, a jövőben érdemes lenne tanulmányozni, hogy a vizsgált rendszerek közül melyik hozható létre nagyobb felületekre is alkalmazható porlasztásos technikával („*spray-coatinggal*”) egy lépésben, tetszőleges felületen.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Hórvölgyi Zoltánnak, aki lehetőséget biztosított arra, hogy ebben a csoportban kutathassak. Köszönöm a tanácsait, az ötleteit, és legfőképpen a felém irányuló bizalmát.

Szeretnék köszönetet mondani konzulensemnek, Márton Péternek, aki a munkám során végig mellettem állt és segített engem. Köszönettel tartozom a rám szánt idejéért, a kérdéseimre adott segítőkész válaszaiért, hogy végig hitt bennem és biztatott.

Köszönettel tartozom Dr. Rácz Adélnak az XPS mérés elvégzésében és az adatok kiértékelésében nyújtott segítségéért, illetve Garát-Gasparics Fanninak, hogy dolgozatomban felhasználhattam az általa létrehozott impregnált minták adatait. Köszönöm Kemény Dávidnak a cinkhordozók előkészítését és az elektrokémiai mérésekben elvégzésében nyújtott segítségét, illetve Dr. Szabó Gabriellának a polarizációs tesztek és impedancia-spektroszkópia mérés eredményeinek kiértékelésében és elemzésében nyújtott segítségét. Köszönettel tartozom Marton Andásnak, Dr. Fodor Bálintnak és Titkó Simonnak az ellipszoporozimetriai mérés elvégzésében és kiértékelésében nyújtott segítségéért.

Köszönet illeti Dr. Albert Emőket és Dr. Tegze Borbálát, akikhez a munkám során bármikor fordulhattam segítségért. Köszönöm a Kolloidkémai Csoport tagjainak a jó hangulatot és légkört, amiben a munkámat végezhettem.

8. Irodalomjegyzék

- [1] T.R. Ovari, Á.F. Szőke, G. Katona, G.S. Szabó, L.M. Muresan, Temporary Anti-Corrosive Double Layer on Zinc Substrate Based on Chitosan Hydrogel and Epoxy Resin, *Gels*. 9 (2023). <https://doi.org/10.3390/gels9050361>.
- [2] J. Carneiro, J. Tedim, S.C.M. Fernandes, C.S.R. Freire, A. Gandini, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, Chitosan as a smart coating for controlled release of corrosion inhibitor 2-mercaptobenzothiazole, *ECS Electrochemistry Letters*. 2 (2013). <https://doi.org/10.1149/2.002306eel>.
- [3] P. Márton, E. Albert, N. Nagy, B. Tegze, G. Stefánia Szabó, Z. Hórvölgyi, Chemically modified chitosan coatings: wetting and electrochemical studies, *Studia UBB Chemia*. 3 (2020) 63–79. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2020.3.05>.
- [4] F.S. El-banna, M.E. Mahfouz, S. Leporatti, M. El-Kemary, N.A.N. Hanafy, Chitosan as a natural copolymer with unique properties for the development of hydrogels, *Applied Sciences (Switzerland)*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/app9112193>.
- [5] K. Ogawa, T. Yui, K. Okuyama, Three D structures of chitosan, *Int J Biol Macromol*. 34 (2004) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2003.11.002>.
- [6] A. Percot, C. Viton, A. Domard, Optimization of chitin extraction from shrimp shells, *Biomacromolecules*. 4 (2003) 12–18. <https://doi.org/10.1021/BM025602K>.
- [7] L. Chiappisi, M. Gradzielski, Co-assembly in chitosan-surfactant mixtures: Thermodynamics, structures, interfacial properties and applications, *Adv Colloid Interface Sci*. 220 (2015) 92–107. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.03.003>.
- [8] N. Berezina, Production and application of chitin, *Physical Sciences Reviews*. 1 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0048>.
- [9] P. Sorlier, A. Denuziè, C. Viton, A. Domard, Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan, *Biomacromolecules*. 2 (2001) 765–772. <https://doi.org/10.1021/BM015531>.
- [10] L. Hallmann, M.D. Gerngroß, Chitosan and its application in dental implantology, *J Stomatol Oral Maxillofac Surg*. 123 (2022) e701–e707. <https://doi.org/10.1016/j.jormas.2022.02.006>.
- [11] P.K. Dutta, P. Kumar Dutta, J. Dutta, V.S. Tripathi, Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications, *J Sci Ind Res (India)*. 63 (2004) 20–31. <https://www.researchgate.net/publication/242294346>.

- [12] Z. Hu, M.G. Gänzle, Challenges and opportunities related to the use of chitosan as a food preservative, *J Appl Microbiol.* 126 (2019) 1318–1331. <https://doi.org/10.1111/jam.14131>.
- [13] S. Jiang, C. Qiao, X. Wang, Z. Li, G. Yang, Structure and properties of chitosan/sodium dodecyl sulfate composite films, *RSC Adv.* 12 (2022) 3969–3978. <https://doi.org/10.1039/d1ra08218c>.
- [14] Hórvölgyi Zoltán, *A nanotechnológia kolloidkémiái alapjai*, Typotex, 2011.
- [15] M.H. Rahman, J.M. Khan, K.M. Anis-Ul-Haque, K. Hasan, M.T.R. Joy, D. Kumar, A. Ahmad, S. Rana, M.A. Hoque, M.M. Rahman, Influences of diols and nonionic hydrotrope on the aggregation and physico-chemical properties of sodium dodecyl sulfate and polyvinyl alcohol mixture at numerous experimental temperatures, *J Mol Liq.* 388 (2023) 122768. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2023.122768>.
- [16] T.P. Niraula, A. Bhattarai, S.K. Chatterjee, Sodium dodecylsulphate : A very useful Surfactant for Scientific Investigations, *The Journal of Knowledge and Innovation.* 2 (2014) 111–113.
- [17] J. Beltrán-Heredia, J. Sánchez-Martín, C. Solera-Hernández, Removal of sodium dodecyl benzene sulfonate from water by means of a new tannin-based coagulant: Optimisation studies through design of experiments, *Chemical Engineering Journal.* 153 (2009) 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.012>.
- [18] D. Kim, J. Kim, K.W. Lee, T.S. Lee, Removal of sodium dodecylbenzenesulfonate using surface-functionalized mesoporous silica nanoparticles, *Microporous and Mesoporous Materials.* 275 (2019) 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.007>.
- [19] Mészáros Róbert, *Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációja*, MTA Doktori Értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2009.
- [20] R. Mészáros, I. Varga, T. Gilányi, Effect of polymer molecular weight on the polymer/surfactant interaction, *Journal of Physical Chemistry B.* 109 (2005) 13538–13544. <https://doi.org/10.1021/JP051272X>.
- [21] M. Darvas, T. Gilányi, P. Jedlovsky, Competitive adsorption of surfactants and polymers at the free water surface. A computer simulation study of the sodium dodecyl sulfate-poly(ethylene oxide) system, *Journal of Physical Chemistry B.* 115 (2011) 933–944. <https://doi.org/10.1021/jp110270c>.
- [22] R. Mészáros, L. Thompson, M. Bos, I. Varga, T. Gilányi, Interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethyleneimine: Surfactant-induced polymer solution colloid dispersion transition, *Langmuir.* 19 (2003) 609–615.

- [23] H. He, J. Li, X. Cao, C. Ruan, Q. Feng, H. Dong, G.F. Payne, Reversibly Reconfigurable Cross-Linking Induces Fusion of Separate Chitosan Hydrogel Films, *ACS Appl Bio Mater.* 1 (2018) 1695–1704. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00504>.
- [24] K. Pojják, R. Mészáros, Novel self-assemblies of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in the presence of neutral polymer, *Langmuir.* 25 (2009) 13336–13339. <https://doi.org/10.1021/LA903761R>.
- [25] A. Mezei, K. Pojják, R. Mészáros, Nonequilibrium features of the association between poly(vinylamine) and sodium dodecyl sulfate: the validity of the colloid dispersion concept, *J Phys Chem B.* 112 (2008) 9693–9699. <https://doi.org/10.1021/JP802196C>.
- [26] I. Varga, R. Mészáros, T. Gilányi, Adsorption of Sodium Alkyl Sulfate Homologues at the Air/Solution Interface, (2007). <https://doi.org/10.1021/jp071344f>.
- [27] R. Barreiro-Iglesias, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, Chitosan/Sodium-dodecylsulfate interaction: Calorimetric titration and consequences on the behaviour of solutions and hydrogel beads, *J Therm Anal Calorim.* 82 (2005) 499–505.
- [28] A. Wang, Q. Zhu, Z. Xing, Design and synthesis of a calcium modified quaternized chitosan hollow sphere for efficient adsorption of SDBS, *J Hazard Mater.* 369 (2019) 342–352. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.047>.
- [29] F. Parhizgar, A. Alishahi, H. Varasteh, H. Rezaee, Removing Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) from Aqueous Solutions Using Chitosan, *J Polym Environ.* 25 (2017) 836–843. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0855-7>.
- [30] V. Vijayalekshmi, D. Khastgir, Eco-friendly methanesulfonic acid and sodium salt of dodecylbenzene sulfonic acid doped cross-linked chitosan based green polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *J Memb Sci.* 523 (2017) 45–59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.058>.
- [31] P. W. Atkins, *Fizikai kémia III., VI.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002.
- [32] S.J.H.M. Jessima, A. Berisha, S.S. Srikandan, S. Subhashini, Preparation, characterization, and evaluation of corrosion inhibition efficiency of sodium lauryl sulfate modified chitosan for mild steel in the acid pickling process, *J Mol Liq.* 320 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114382>.
- [33] Á.F. Szőke, G.S. Szabó, Z. Hórvölgyi, E. Albert, L. Gaina, L.M. Muresan, Eco-friendly indigo carmine-loaded chitosan coatings for improved anti-corrosion protection of zinc substrates, *Carbohydr Polym.* 215 (2019) 63–72. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.03.077>.

- [34] N. Sahu, S. Panigrahi, Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Indian J. Phys.* 83 (2009) 493–502.
- [35] E. Hild, A. Deák, L. Naszályi, Ö. Sepsi, N. Ábrahám, Z. Hórvölgyi, Use of the optical admittance function and its WKB approximation to simulate and evaluate transmittance spectra of graded-index colloidal films, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 9 (2007) 920–930. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/9/10/023>.
- [36] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion performance of some titanium-based hard coatings, *Surf Coat Technol.* 49 (1991) 489–495. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90105-6](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90105-6).
- [37] C.S. Fadley, X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives, *J Electron Spectros Relat Phenomena*. 178–179 (2010) 2–32. <https://doi.org/10.1016/J.ELSPEC.2010.01.006>.
- [38] J.B. Gilbert, M.F. Rubner, R.E. Cohen, Depth-profiling X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of interlayer diffusion in polyelectrolyte multilayers, *Proc Natl Acad Sci U S A*. 110 (2013) 6651–6656.
- [39] T.B. Taketa, D.M. Dos Santos, A. Fiamingo, J.M. Vaz, M.M. Beppu, S.P. Campana-Filho, R.E. Cohen, M.F. Rubner, Investigation of the Internal Chemical Composition of Chitosan-Based LbL Films by Depth-Profiling X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Analysis, *Langmuir*. 34 (2018) 1429–1440.
- [40] J. Huang, S. Zajforoushan Moghaddam, E. Thormann, Structural Investigation of a Self-Cross-Linked Chitosan/Alginate Dialdehyde Multilayered Film with in Situ QCM-D and Spectroscopic Ellipsometry, *ACS Omega*. 4 (2019) 2019–2029.
- [41] K.J. Mysels, Surface Tension of Solutions of Pure Sodium Dodecyl Sulfate, *Langmuir*. 2 (1986) 423–428.
- [42] V.B. Fainerman, S. V. Lylyk, E. V. Aksenenko, J.T. Petkov, J. Yorke, R. Miller, Surface tension isotherms, adsorption dynamics and dilational visco-elasticity of sodium dodecyl sulphate solutions, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 354 (2010) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.022>.
- [43] X. Zhu, Studies of Sodium Dodecylbenzenesulfonate-Water-Electrolyte Interactions, 1986. <https://thekeep.eiu.edu/theses/2654>.
- [44] Á. Detrich, N. Nagy, M. Nyári, E. Albert, D. Zámbo, Z. Hórvölgyi, Nanostructured antireflective bilayers: Optical design and preparation, *Mater Chem Phys*. 145 (2014) 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.01.056>.

- [45] Á.F. Szőke, G. Szabó, Z. Simó, Z. Hórvölgyi, E. Albert, A.G. Végh, L. Zimányi, L.M. Muresan, Chitosan coatings ionically cross-linked with ammonium paratungstate as anticorrosive coatings for zinc, *Eur Polym J.* 118 (2019) 205–212. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2019.05.057>.
- [46] P. Márton, Ö.T. Nagy, D. Kovács, B. Szolnoki, J. Madarász, N. Nagy, G.S. Szabó, Z. Hórvölgyi, Barrier behaviour of partially *N*-acetylated chitosan layers in aqueous media, *Int J Biol Macromol.* 232 (2023) 123336. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2023.123336>.
- [47] P. Márton, B. Szolnoki, N. Nagy, A. Deák, D. Zámbo, G.S. Szabó, Z. Hórvölgyi, Wetting and swelling behaviour of *N*-acetylated thin chitosan coatings in aqueous media, (Közlésre beküldve).